

No active trail

[Select BR](#)[Stop Track](#)**DELPHION****RESEARCH****PRODUCTS****INSIDE DELPHION**[Log Out](#) [Work Files](#) [Saved Searches](#)[My Account](#)Search: [Quick/Number](#) [Boolean](#) [Advanced](#) [Derwent](#)**Derwent Record**[✉ Email this to](#)View: [Expand Details](#) Go to: [Delphion Integrated View](#)Tools: [Add to Work File:](#) [Create new Work File](#) ▼

- Derwent Title: **Epoxide-amine adduct used e.g. for paints and adhesives - comprises epoxide-amine adducts based on firstly aromatic or cycloaliphatic alcohol and secondly aliphatic alcohol and amino group terminated poly:alkylene glycol(s)**
- Original Title: ☒ [DE19751143A1](#): Epoxid-Amin-Addukte zur Verwendung als Emulgatoren fuer Epoxidharze; Epoxidharzdispersionen auf waessriger Basis und Verfahren zu ihrer Herstellung
- Assignee: **SIKA CHEM GMBH** Non-standard company
- Inventor: **HESS M; HILLER M; SCHNEIDER H;**
- Accession/Update: **1998-299363 / 200035**
- IPC Code: **C08G 59/10 ; C08G 59/14 ; C08K 3/20 ; B01F 17/52 ; C04B 24/28 ; C08J 3/03 ; C08J 3/075 ; C08L 63/00 ; C08L 63/02 ; C08L 63/04 ; C09D 5/08 ; C09D 163/00 ; C09J 163/00 ; C09K 3/10 ;**
- Derwent Classes: **A21; G02; A81; A82; G03;**
- Manual Codes: **A10-E08C**(Chemical modification by etherification by other etherified polymers [exc. polyalkylene glycols]) , **A10-E18**(Chemical modification by amination of epoxy resins or polyethers) , **A12-A05C**(Epoxy resin based adhesive and binder compsns.) , **A12-B01L**(Epoxy resins based coatings and paints) , **G02-A02B2**(Condensation polymer based paint) , **G02-A02G**(Paints, varnishes, lacquers based on epoxy resins.) , **G03-B02E**(Synthetic condensation polymers adhesives) , **G03-B02E2**(Adhesives from epoxy resins)
- Derwent Abstract: **(DE19751143A) Epoxide-amine adducts comprise: (A) an epoxide-amine adduct(s) formed from an epoxide compound(s) based on aromatic or cycloaliphatic alcohol and/or novolacs of epoxide functionality > 1 and up to 4 and average epoxide equivalent wt. 70-1000 g/eq with an amino group terminated polyalkylene glycol(s) optionally mixed with determined polyalkylene glycols of average amine functionality 0.5-1.5, average mol. wt. 700-5000, ethylene oxide content at least 60 wt.% and ratio of polyalkylene glycol(s) to polyepoxide(s) of 0.01:1-0.9:1; and (B) an epoxide-amine adduct(s) formed from an epoxide compound(s) based on polyfunctional aliphatic alcohol(s) of epoxide functionality > 1 and up to 4 and average epoxide equivalent wt. 70-6000 g/eq with an amino group terminated polyalkylene glycol(s) of average amine functionality 0.5-1.5, average mol. wt. 700-5000, ethylene oxide content at least 60 wt.% and ratio of polyalkylene glycol(s) to polyepoxide(s) of 0.01:1-0.9:1. The ratio of (A):(B) is 5:95-95:5.**
Also claimed are: (i) the preparation of the above adducts by reacting amine terminated polyalkylene glycol(s) with polyepoxide(s) at 70-180 deg. C under N2 optionally in the presence of an epoxide-amine accelerator to give an amine hydrogen equivalent of at least 50%; (ii) curable, aq., solvent-free or solvent-poor epoxide resin dispersions comprising the above adduct, epoxide resin, in the form of polyglycidyl ethers based on aromatic or cycloaliphatic alcohol and novolacs of epoxide functionality > 1 and up to 3.5 and average epoxide equivalent wt. 70-1000 g/eq, and optionally thinner, pigments, fillers, etc. dispersed in water; and (iii) the preparation of the dispersions at most 65 deg. C.
Preferably the epoxide resin in (A) is polyglycidyl ether based on Bisphenol A, Bisphenol F and/or novolacs and preferably of epoxide functionality 1.5-2.7 and average epoxide equivalent wt. 160-360 g/eq.
The epoxide resin in (B) is polypropylene glycol diglycidyl ether and/or diglycidyl ether based

on ethylene oxide/propylene oxide copolymer(s) and preferably of epoxide functionality 1.5-2.7 and average epoxide equivalent wt. 250-800 g/eq. The terminated polyalkylene glycols are preferably an ethylene oxide/propylene oxide copolymer of EO/PO ratio 18t6/1.6 and of average mol. wt. 1000 terminated with an amino group and/or an ethylene oxide/propylene oxide copolymer of EO/PO ratio 32/10 and of average mol. wt. 2000 terminated with an amino group.

Use - Used for paints, adhesives and coatings, particularly for e.g. metal, flooring, concrete, plaster and cement.

Advantage - Gives a low viscosity system which, on curing, has good chemical and water resistance, corrosion resistance and impact resistance and low tendency to brittleness.

Dwg.0/0

Family:

PDF Patent	Pub. Date	Derwent Update	Pages	Language	IPC Code
<input checked="" type="checkbox"/> DE19751143A1 *	1998-05-28	199827	17	German	C08G 59/14
Local appls.: DE1997001051143 Filed:1997-11-19 (97DE-1051143)					
<input checked="" type="checkbox"/> US6077884 =	2000-06-20	200035	13	English	C08K 3/20
Local appls.: Based on WO09825988 (WO 9825988) US1998000101908 Filed:1998-09-25 (98US-0101908) WO1997EP0006364 Filed:1997-11-14 (97WO-EP06364)					
JP00504372W =	2000-04-11	200029	44	English	C08G 59/14
Local appls.: Based on WO09825988 (WO 9825988) JP1998000526134 Filed:1997-11-14 (98JP-0526134) WO1997EP0006364 Filed:1997-11-14 (97WO-EP06364)					
<input checked="" type="checkbox"/> EP0883638A1 =	1998-12-16	199903		German	C08G 59/10
Des. States: (R) AT BE CH DE ES FR GB IE IT LI NL PT					
Local appls.: Based on WO09825988 (WO 9825988) EP1997000951203 Filed:1997-11-14 (97EP-0951203) WO1997EP0006364 Filed:1997-11-14 (97WO-EP06364)					
AU9854822A =	1998-07-03	199847		English	C08G 59/10
Local appls.: Based on WO09825988 (WO 9825988) AU1998000054822 Filed:1997-11-14 (98AU-0054822)					
<input checked="" type="checkbox"/> WO9825988A1 =	1998-06-18	199830	60	German	C08G 59/10
(N) AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CU CZ DE DK EE ES FI GB GE GH HU IL IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT UA UG US UZ VN YU ZW					
Des. States: (R) AT BE CH DE DK EA ES FI FR GB GH GR IE IT KE LS LU MC MW NL OA PT SD SE SZ UG ZW					
Local appls.: WO1997EP0006364 Filed:1997-11-14 (97WO-EP06364)					

INPADOC
Legal Status:

Show legal status actions

First Claim:
Show all claims

1. Epoxid-Amin Addukte enthaltend:
(A-1) eines oder mehrere Epoxid-Amin Addukte, erhalten durch Umsetzung von mindestens einer oder mehreren Epoxidverbindung(en) auf Basis mehrwertiger aromatischer oder cycloaliphatischer Alkohole und/oder von Novolaken mit einer Epoxidfunktionalität > 1 und ≤ 4 und einem mittleren Epoxidequivalentgewicht zwischen 70 g/eq und 1000 g/eq mit mindestens einem oder mehreren mit einer Aminogruppe terminierten Polyalkylenglykol(en) oder mit Gemischen derselben von mit zwei Aminogruppen terminierten Polyalkylenglykolen, mit einer mittleren Aminfunktionalität von 0,5 bis 1,5; einem mittleren Molekulargewicht von 700 bis 5000; Ethylenoxidgehalt von ≥ 60 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtgehalt an Polyalkylenglykol und einem Verhältnis der reaktiven Äquivalente des

aminterminierten Polyalkylenglykols oder des aminterminierten Polyalkylenglykol-Gemisches zu denen des Polyepoxids oder des Polyepoxid-Gemisches von 0,01 : 1 bis 0,9 : 1; (A-2) eines oder mehrere Epoxid-Amin Addukte, erhalten durch Umsetzung von mindestens einer oder mehreren Epoxidverbindung(en) auf Basis mehrwertiger aliphatischer Alkohole mit einer Epoxidfunktionalität > 1 und ≤ 4 und einem mittleren Epoxidequivalentgewicht zwischen 70 g/eq und 6000 g/eq mit mindestens einem oder mehreren mit einer Aminogruppe terminierten Polyalkylenglykol(en) oder mit Gemischen derselben von mit zwei Aminogruppen terminierten Polyalkylenglykolen, mit einer mittleren Aminfunktionalität von 0,5 bis 1,5; einem mittleren Molekulargewicht von 700 bis 5000; Ethylenoxidgehalten von ≥ 60 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtgehalt an Polyalkylenglykol und einem Verhältnis der reaktiven Äquivalente des aminterminierten Polyalkylenglykols oder des aminterminierten Polyalkylenglykol-Gemisches zu denen des Polyepoxids oder des Polyepoxid-Gemisches von 0,01 : 1 bis 0,9 : 1; wobei das Mischungsverhältnis des einen oder der mehreren Epoxid-Amin Addukte gemäß (A-1) mit einem oder mehreren der Epoxid-Amin Addukte gemäß (A-2) zwischen 5 : 95 und 95 : 5 liegt.

Priority Number:

Application Number	Filed	Original Title
DE1996001047945	1996-11-20	

Extended
Polymer Index:

[Show extended polymer index](#)

Related
Accessions:

Accession Number	Type	Derwent Update	Derwent Title
C1998-093405	C		
1 item found			

Title Terms:

EPOXIDE AMINE ADDUCT PAINT ADHESIVE COMPRISE EPOXIDE AMINE ADDUCT
BASED FIRST AROMATIC CYCLOALIPHATIC ALCOHOL SECOND ALIPHATIC
ALCOHOL AMINO GROUP TERMINATE POLY ALKYLENE GLYCOL

[Pricing](#) [Current charges](#)

Derwent Searches: [Boolean](#) | [Accession/Number](#) | [Advanced](#)

Data copyright Thomson Derwent 2003

THOMSON

Copyright © 1997-2006 The Thomson Corp

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) | [Help](#)



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 197 51 143 A 1**

21 Aktenzeichen: 197 51 143.0
22 Anmeldetag: 19. 11. 97
43 Offenlegungstag: 28. 5. 98

51 Int. Cl.⁶:
C 08 G 59/14
C 08 G 59/10
C 09 D 163/00
C 09 D 5/08
C 09 K 3/10
B 01 F 17/52
C 04 B 24/28
C 08 L 63/00
C 09 J 163/00
C 09 D 163/00

DE 197 51 143 A 1

66 Innere Priorität:
196 47 945. 2 20. 11. 96

71 Anmelder:
Sika Chemie GmbH, 70439 Stuttgart, DE

72 Erfinder:
Hess, Michael, 70435 Stuttgart, DE; Hiller, Michael,
Dr., 74369 Löchgau, DE; Schneider, Horst, Dr., 72587
Römerstein, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Epoxid-Amin-Addukte zur Verwendung als Emulgatoren für Epoxidharze; Epoxidharzdispersionen auf wässriger Basis und Verfahren zu ihrer Herstellung

57 Epoxid-Amin-Addukte, erhalten durch Umsetzung von (A-1) mindestens einer oder mehreren Epoxidverbindung(en) auf Basis mehrwertiger aromatischer oder cycloaliphatischer Alkohole und/oder von Novolaken mit einer Epoxidfunktionalität > 1 und ≤ 4 und einem mittleren Epoxidäquivalentgewicht zwischen 70 g/eq und 1000 g/eq mit mindestens einem oder mehreren mit einer Aminogruppe terminierten Polyalkylenglykol(en) oder mit Gemischen derselben von mit zwei Aminogruppen terminierten Polyalkylenglykolen mit einer mittleren Aminfunktionalität von 0,5 bis 1,5 und einem mittleren Molekulargewicht von 700 bis 50000; Ethylenoxidgehalten von ≥ 60 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtgehalt an Polyalkylenglykol und einem Verhältnis der reaktiven Äquivalente des aminterminierten Polyalkylenglykols oder des aminterminierten Polyalkylenglykol-Gemisches zu denen des Polyepoxids oder des Polyepoxid-Gemisches von 0,01 : 1 bis 0,9 : 1; (A-2) mindestens einer oder mehreren Epoxidverbindung(en) auf Basis mehrwertiger aliphatischer Alkohole mit einer Epoxidfunktionalität > 1 und ≤ 4 und einem mittleren Epoxidäquivalentgewicht zwischen 70 g/eq und 6000 g/eq mit mindestens einem oder mehreren mit einer Aminogruppe terminierten Polyalkylenglykol(en) oder mit Gemischen derselben von mit zwei Aminogruppen terminierten Polyalkylenglykolen mit einer mittleren Aminfunktionalität von 0,5 bis 1,5 und einem mittleren Molekulargewicht von 700 bis 5000; Ethylenoxidgehalten von ≥ 60 Gew.-%, bezogen auf den ...

DE 197 51 143 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Epoxid-Amin-Addukte zur Verwendung als Emulgatoren für Epoxidharze; Epoxidharzdispersionen auf wäßriger Basis unter Verwendung besagter Emulgatoren und auf ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Es ist bekannt, Kunstharze durch Emulsionspolymerisation herzustellen und stabile wäßrige Dispersionen dieser Harze dadurch zu erzeugen, daß man das Harz durch den Zusatz geeigneter Dispergiemittel oder über eingebaute hydrophile Gruppen in der wäßrigen Phase stabilisiert. Bei Kondensaten wie Epoxidharzen, die schwierig durch Emulsionskondensation herstellbar sind, muß man jedoch auf andere Verfahren ausweichen. Eines der am häufigsten angewendeten Verfahren ist die Dispergierung der durch Kondensationsreaktionen gewonnenen, auf mehrwertigen Alkoholen, Phenolen, Hydrierungsprodukten dieser Phenole und/oder auf Novolaken und dergl. basierenden Polyglycidylether in der wäßrigen Phase unter Verwendung eines oder mehrerer geeigneter Dispergiemittel bzw. Emulgatoren. Solche Epoxidharzdispersionen sind im allgemeinen recht instabil und tendieren bereits nach kurzer Zeit zum Absetzen des Bindemittels, insbesondere bei Temperaturen über 25°C. Die resultierenden Epoxidharzdispersionen weisen in der Regel Teilchengrößen von mehr als 1 µm auf und neigen nach mehrwöchiger bzw. mehrmonatiger Lagerung zur Koaleszenz, Teilchenvergrößerung und damit zu einer Verschlechterung der Filmeigenschaften.

Einigen dieser Epoxidharzdispersionen können zur Viskositätserniedrigung und Dispersionsstabilisierung während ihrer Herstellung auch Reaktivverdünner zugesetzt werden. Diese sind jedoch wegen ihrer reizenden Eigenschaften und wegen meist hoher Dampfdrücke aus arbeitshygienischer Sicht unerwünscht. Zudem werden die Chemikalienbeständigkeiten der gehärteten Epoxidharzfilme durch diese Reaktivverdünner oft negativ beeinflusst. Des weiteren enthalten die bisher verfügbaren Epoxidharzdispersionen auch Lösungsmittel, Benzylalkohol und Glykole oder Glykolether und dergl., die ebenfalls unerwünscht sind.

Wasserverdünnbare und wasserbasierende Epoxidharzsysteme haben aufgrund der zuvor genannten Nachteile und aufgrund von Umweltdiskussionen und entsprechender Gesetzgebung in Deutschland und Europa zunehmend an Bedeutung gewonnen.

In DE-OS 43 10 198 ist beispielsweise beschrieben, daß spezielle nichtionische Emulgatoren, welche Polyol-Epoxid-Additionsprodukte aus (A) einem aliphatischen Diol mit einer gewichtsmittleren Molmasse von 200 bis 20 000 g/Mol und aus (B) einer Epoxidverbindung mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und einem Epoxidequivalentgewicht von 100 bis 2000 g/Mol und einem Equivalentverhältnis der OH-Gruppen zu den Epoxidgruppen von 1 : 3,6 bis 1 : 10 sind, und das Epoxidequivalentgewicht des Additionsproduktes zwischen 150 g/Mol und mindestens 8000 g/Mol liegt, für den Einsatz in wasserverdünnbaren Epoxid-Flüssigharzsystemen besonders geeignet sind. Besagte aliphatische Polyole (A) sind Polyetherpolyole (Polyalkylenglykole), die Epoxidverbindungen (B) sind Polyglycidylether auf Basis zweiwertiger Alkohole oder von Novolaken, besonders bevorzugt von Bisphenol A. Die zuvor beschriebenen Emulgatoren werden durch Kondensation der Polyetherpolyole (A) mit den Epoxidverbindungen (B) in Gegenwart geeigneter Katalysatoren hergestellt.

Durch Abmischen der so erhaltenen Emulgatoren mit Epoxid-Flüssigharzen auf Basis von Bisphenol A- und Bisphenol F-Diglycidylethern erhält man selbsternulgernde Flüssigharz-Systeme, welche mit wasserverdünnbaren Aminhärttern, z. B. Polyaminen und polyoxyalkylendi- und -polyaminen mit Molgewichten von 100 bis 2000 (Jeffamine® Texaco Corp.) zu Filmen mit guten Eigenschaften vernetzen, die vor allem als Schutzanstriche für mineralische Untergründe Verwendung finden.

In DE-OS 43 09 639 sind wäßrige Epoxidharz-Dispersionen beschrieben, welche enthalten:

(A-1) ein Epoxidharz, das ein Kondensationsprodukt darstellt aus:

(A-1-a) 50 bis 95 Gew.-% einer oder mehrerer Epoxidverbindung(en) mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und einem Epoxidequivalentgewicht von 100 bis 2000,

(A-1-b) 5 bis 50 Gew.-% eines aromatischen Polyols und gegebenenfalls

(A-1-c) 0 bis 25 Gew.-% modifizierender Verbindungen mit mindestens zwei epoxidreaktiven Gruppen,

(A-2) ein Dispergiemittel in Form eines Kondensationsproduktes aus einem aliphatischen Polyol mit einem mittleren Molekulargewicht (Mw) von 200 bis 20 000 und einer Epoxidverbindung mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und einem Epoxidequivalentgewicht von 100 bis 2000, wobei das Equivalentverhältnis der OH-Gruppen zu den Epoxidgruppen 1 : 0,8 bis 1 : 3,5 beträgt und das Epoxidequivalentgewicht dieses Kondensationsproduktes zwischen 5000 und 400 000 g/Mol liegt,

(B) ein Carboxylgruppen-haltiges oder -freisetzendes Härtungsmittel für das Epoxidharz (A-1), bestehend aus einer oder mehrerer Carboxylgruppen-haltiger Verbindung(en), wobei mindestens eine dieser Verbindungen eine Funktionalität von mindestens drei Carboxylgruppen aufweist und

(C) gegebenenfalls übliche Additive, wobei die Komponenten (A-1), (A-2) und (B) in solchen Gewichtsmengen eingesetzt werden, daß das Equivalentverhältnis der zur Umsetzung befähigten Epoxidgruppen zu den Carboxylgruppen mindestens 1 : 0,5 beträgt.

Bei den Verbindungen gemäß (A-1-c) handelt es sich um Verbindungen zur gezielten Modifikation des Basisharzes (A-1), z. B. Polyamine, Poly(alkylenoxide) mit endständigen Aminogruppen (z. B. Jeffamine® der Texaco Corp.), Polycarbonsäuren und deren Anhydride und dergl. Ihr Einsatz kann erfolgen, um durch gezielte Modifikation gewünschte Eigenschaften des Basisharzes (A-1) einzustellen.

Die beschriebenen nichtionisch stabilisierten Dispersionen der wäßrigen Epoxidharze (A-1) plus (A-2) ergeben in Kombination mit den speziellen polyfunktionellen Carbonsäuren (B) Beschichtungsmittelkombinationen, die sich zu besonders hochwertigen Beschichtungen aushärten lassen.

In der Europäischen Patentschrift EP 0 109 173 ist eine härtbare Zweikomponenten-Epoxidharzzusammensetzung auf wäßriger Basis beschrieben, deren Komponenten separat aufbewahrt und vor der Verwendung gemischt werden.

Der erste Teil, die Komponente (A) oder das Basisharz, besteht aus einem Diglycidylether von Bisphenol A oder einem Derivat davon. Der Diglycidylether wird teilweise mit einem Polyoxyalkylenamin umgesetzt. Der zweite Teil, die

Komponente (B) oder das Härtungsmittel besteht aus einem reaktiven Polyamidpolyamin.

Das modifizierte Epoxidharz (A), das mit Polyoxyalkylenamin umgesetzt wurde, wird zum Emulgator, während es gleichzeitig viel von seiner Epoxidfunktionalität beibehält. Dies ist ein Vorteil gegenüber dem Stand der Technik, der typischerweise nichtreaktive Emulgatoren für die Bildung wasserbasierender Systeme erforderlich macht. Das Polyoxyalkylenamin ist ein Block-Copolymer von Ethylenoxid und Propylenoxid mit primären Aminogruppen in Endstellung, beispielsweise ein Monoamin (Jeffamine® M-Serie der Texaco Corp.) bzw. ein Diamin (Jeffamine® ED-Serie der Texaco Corp.).

Teil (B) der Zweikomponentenzusammensetzung umfaßt ein reaktives, wasservertägliches Polyamidpolyamin, das durch Reaktion multifunktionaler Carbonsäuren, Ester, Anhydride oder Mischungen derselben mit einem polyfunktionalen Amin, welches aliphatisch, cycloaliphatisch oder aromatisch sein kann, oder mit Mischungen derselben, hergestellt wurde.

Durch Härtung von Basisharz (A) mit Härter (B) werden klare oder gefärbte Hochglanzüberzüge erhalten.

In der US-Patentschrift 5 459 208 sind elastische gehärtete Epoxidharzzusammensetzungen beschrieben, welche umfassen:

(A) Umsetzungsprodukte von (A1) Verbindungen mit mindestens zwei 1,2-Epoxidgruppen pro Molekül mit (A2) Polyoxyalkylenmonoaminen mit mittleren Molekulargewichten (nach der Zahl) > 900 g/Mol, wobei die Polyoxyalkylenmonoamine eine Molfraktion von bis zu 20% an polyoxyethylen-Einheiten, bezogen auf die Gesamtmenge an Polyoxypropylen- und Polyoxyethylen-Einheiten, enthalten, und, wenn es gewünscht wird, mit (A3) Polycarbonsäuren, und (B) Härter und, wenn es gewünscht wird, (C) übliche Zusatzstoffe.

Als Epoxidkomponenten (A1) werden Glycidylether, welche von Bisphenolen und Novolaken abgeleitet sind, bevorzugt, deren Epoxidequivalentgewichte zwischen 150 und 500 g/Mol liegen. Es können auch Polyglycidylether auf Basis aliphatischer Alkohole verwendet werden. Bevorzugte Polyoxyalkylenmonoamine (A2) sind Monoamin-Blockcopolymer, die Oxypropylen- und Oxyethylengruppen enthalten und von der Texaco Chemical Co. unter den Warenzeichen Jeffamine® M-Serie erhältlich sind, beispielsweise Jeffamine® M-2005 mit einem Molekulargewicht von etwa 2000 g/Mol und einem Oxypropylen-Oxyethylen-Verhältnis von 32/3.

Die Bedeutung kalthärtender, wasserverdünnter und wäßriger, auf zwei Komponenten basierender Epoxidharzsystemen hat in der letzten Zeit stark zugenommen.

Deshalb ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Emulgatoren zur Herstellung wasserverdünnter und wasserbasierender Epoxidharzkomponenten bereitzustellen, mit denen Epoxidharzdispersionen erhalten werden können, die nichtionisch stabilisiert sind, lösungsmittelfrei vorliegen und außerordentlich niedrigviskose Systeme darstellen.

Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch die Bereitstellung von Epoxid-Amin-Addukten, welche enthalten:

(A-1) eines oder mehrere Epoxid-Amin-Addukte, erhalten durch Umsetzung von mindestens einer oder mehreren Epoxidverbindung(en) auf Basis mehrwertiger aromatischer oder cycloaliphatischer Alkohole und/oder von Novolaken mit einer Epoxidfunktionalität > 1 und ≤ 4 und einem mittleren Epoxidequivalentgewicht zwischen 70 g/eq und 1000 g/eq mit mindestens einem oder mehreren mit einer Aminogruppe terminierten Polyalkylenglykol(en) oder mit Gemischen derselben von mit zwei Aminogruppen terminierten Polyalkylenglykolen, mit einer mittleren Aminfunktionalität von 0,5 bis 1,5; einem mittleren Molekulargewicht von 700 bis 5000; Ethylenoxidgehalten von ≥ 60 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtgehalt an Polyalkylenglykol und einem Verhältnis der reaktiven Äquivalente des amineterminierten Polyalkylenglykols oder des amineterminierten Polyalkylenglykol-Gemisches zu denen des Polyeoxids oder des Polyeoxid-Gemisches von 0,01 : 1 bis 0,9 : 1;

(A-2) eines oder mehrere Epoxid-Amin-Addukte, erhalten durch Umsetzung von mindestens einer oder mehreren Epoxidverbindung(en) auf Basis mehrwertiger aliphatischer Alkohole mit einer Epoxidfunktionalität > 1 und ≤ 4 und einem mittleren Epoxidequivalentgewicht zwischen 70 g/eq und 6000 g/eq mit mindestens einem oder mehreren mit einer Aminogruppe terminierten Polyalkylenglykol(en) oder mit Gemischen derselben von mit zwei Aminogruppen terminierten Polyalkylenglykolen, mit einer mittleren Aminfunktionalität von 0,5 bis 1,5; einem mittleren Molekulargewicht von 700 bis 5000; Ethylenoxidgehalten von ≥ 60 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtgehalt an Polyalkylenglykol und einem Verhältnis der reaktiven Äquivalente des amineterminierten Polyalkylenglykols oder des amineterminierten Polyalkylenglykol-Gemisches zu denen des Polyeoxids oder des Polyeoxid-Gemisches von 0,01 : 1 bis 0,9 : 1; wobei das Mischungsverhältnis des einen oder der mehreren Epoxid-Amin-Addukte gemäß (A-1) mit einem oder mehreren der Epoxid-Amin-Addukte gemäß (A-2) zwischen 5 : 95 und 95 : 5 liegt.

Die erfindungsgemäßen Epoxid-Amin-Addukte werden als Emulgatoren für Epoxidharze verwendet.

Gegenstand der Erfindung sind auch härtbare, wäßrige lösungsmittelfreie oder -arme Epoxidharzdispersionen, welche enthalten:

(A-1) und (A-2) jeweils eines oder mehrere der oben beschriebenen Epoxid-Amin-Addukte;

(B-1) Epoxidharze in Form von Polyglycidylethern auf Basis mehrwertiger aromatischer oder cycloaliphatischer Alkohole und von Novolaken mit einer Epoxidfunktionalität > 1 und ≤ 3,5 und einem mittleren Epoxidequivalentgewicht zwischen 70 g/eq und 1000 g/eq;

(B-2) ggf. Epoxidharze in Form von Polyglycidylestern auf Basis aromatischer oder cycloaliphatischer Polycarbonsäuren mit einer Epoxidfunktionalität > 1 und ≤ 3,5 und einem mittleren Epoxidequivalentgewicht zwischen 70 g/eq und 1000 g/eq;

sowie ggf. Mischungen von (B-1) und (B-2);

(C) ggf. Reaktivverdünner, Pigmente, Füllstoffe und weitere Zusatzstoffe.

Weitere vorteilhafte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen niedergelegt. Die Erfindung wird nunmehr anhand der Beschreibung und der Ausführungsbeispiele im Detail beschrieben.

Die Epoxidverbindungen, die zu den erfindungsgemäßen Emulgatoren gemäß (A-1) umgesetzt werden, weisen Epoxidfunktionalitäten von > 1 und ≤ 4, vorzugsweise von ≥ 1,5 und ≤ 2,7, sowie mittlere Epoxidequivalentgewichte

zwischen 70 g/eq und 1000 g/eq, vorzugsweise zwischen 150 g/eq und 550 g/eq und besonders bevorzugt zwischen 160 g/eq und 300 g/eq auf. Vorzugsweise handelt es sich bei diesen Epoxidverbindungen um Polyglycidylether auf Basis von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen aromatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, wie Phenole, Hydrierungsprodukte dieser Phenole und/oder von Novolaken (Umsetzungsprodukte von ein- oder mehrwertigen Phenolen mit Aldehyden).

Als mehrwertige Phenole sind beispielsweise zu nennen: Resorcin, Hydrochinon, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), Isomergemische des Dihydroxydiphenylmethans (Bisphenol F), Tetrabrombisphenol A, 4,4'-Dihydroxydiphenylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethyldiphenylpropan, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,1-ethan, 2,2-Bis-[4-(2-hydroxypropoxy)phenyl]-propan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,1-isobutan, Bis-(4-hydroxy-tert.-butylphenyl)-2,2-propan, Bis(4-hydroxyphenyl)-2,2-propan, Bis-(2-hydroxynaphthyl)-methan, 1,5-Dihydroxynaphthalin, Tris-(4-hydroxyphenyl)-methan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-ether, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon und dergl., sowie Halogenierungs- und Hydrierungsprodukte der vorstehend genannten Verbindungen oder Gemische davon.

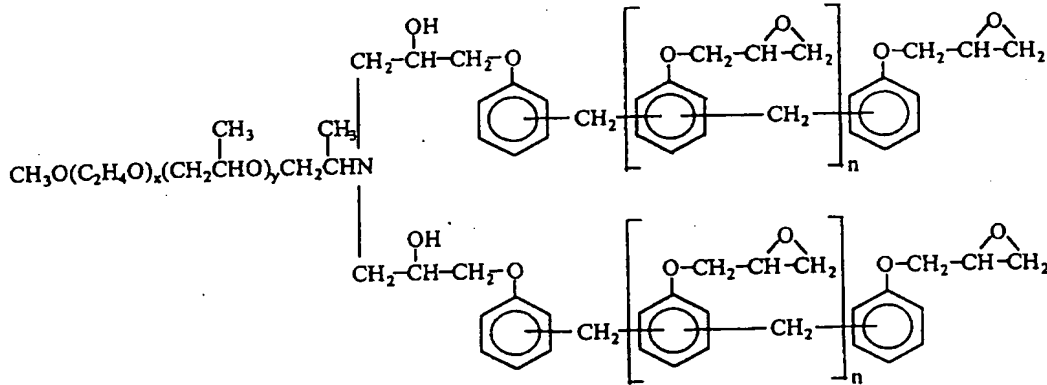
15 Besonders bevorzugt sind Polyglycidylether auf Basis von Bisphenol-A, Bisphenol-F, von Novolaken und Mischungen derselben.

Es können auch Polyglycidylester von Polycarbonsäuren verwendet werden, die man durch die Umsetzung von Epichlorhydrin oder ähnlichen Epoxidverbindungen mit einer aromatischen oder cycloaliphatischen Polycarbonsäure, beispielsweise mit Phthalsäure, Terephthalsäure, Hexahydrophthalsäure oder auch 2,6-Naphthalindicarbonsäure erhält. Beispiele sind Phthalsäure-diglycidylester, Terephthalsäure-diglycidylester, Hexahydrophthalsäurediglycidylester, 2,6-Naphthalindicarbonsäure-diglycidylester. Es können auch Halogenierungs- oder Hydrierungsprodukte oder Mischungen vorstehend genannter Verbindungen, sowie Mischungen mit oben genannten Epoxidverbindungen verwendet werden.

Die vorstehend genannten Epoxidverbindungen werden mit mindestens einem, bevorzugt jedoch mit zwei aminterminierten Polyalkylenglykolen (Polyoxyalkylenaminen) umgesetzt. Als solche kommen Polyoxyalkylenmonoamine oder deren Mischungen, oder Gemische derselben mit Polyoxyalkyldiaminen mit Molekulargewichten von etwa 700 bis etwa 5000 in Frage. Die bevorzugten aminterminierten Polyalkylenglykole oder deren Mischungen weisen Ethylenoxidgehalte von ≥ 60 Gew.-%, vorzugsweise von ≥ 65 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtgehalt an Polyalkylcoglykol, und mittlere Aminfunktionalitäten von 0,5 bis 1,5, vorzugsweise von 0,7 bis 1,2 und Molekulargewichte von vorzugsweise 1000 bis 2000 auf. Sie besitzen mindestens eines, vorzugsweise jedoch zwei aktive Aminwasserstoffatome, die an einem Stickstoffatom gebunden sind.

30 Die aminterminierten Polyalkylenglykole mit den zuvor genannten bevorzugten Eigenschaften sind typischerweise Polyoxyalkylenmonoamine, d. h. Verbindungen, die beispielsweise unter dem Warenzeichen Jeffamine® von der Texaco Corp. (jetzt Huntsman Corp.) vertrieben werden. Jeffamine® M-1000 ist beispielsweise ein (Ethylenoxid/Propylenoxid) Copolymer mit einem Molverhältnis x von etwa 18,6 (Ethylenoxidanteil) zu y von etwa 1,6 (Propylenoxidanteil) gemäß nachfolgender Strukturformel und einem Molekulargewicht von etwa 1000, welches mit einer Aminogruppe terminiert ist. Jeffamine® M-2070 ist ein entsprechendes Copolymer mit einem Molverhältnis x von etwa 32 (Ethylenoxidanteil) zu y von etwa 10 (Propylenoxidanteil) und einem Molekulargewicht von etwa 2000, welches mit einer Aminogruppe terminiert ist. Bevorzugterweise werden Mischungen von Jeffamine® M-1000 und Jeffamine® M-2070 eingesetzt. Es können auch Jeffamine® M-715 mit einem Molekulargewicht von etwa 700 oder das Experimental Amin Nr. 6940-29 mit einem Molekulargewicht von etwa 3000, welche mit einer Aminogruppe terminiert sind, verwendet werden. Als Polyoxyalkylendiamine können (Ethylenoxid/Propylenoxid)-Copolymere mit Molekulargewichten von etwa 900 bis 5000, vorzugsweise von 1000 bis 2000, welche mit zwei primären Aminogruppen terminiert sind, verwendet werden. Diamine dieses Typs werden von der Texaco Corp. unter dem Warenzeichen Jeffamine® ED-Serie vertrieben.

Die Umsetzungsprodukte zu epoxidfunktionellen Dispergiernitteln/Emulgatorharzen weisen beispielsweise folgende, sich aus der Struktur der Ausgangskomponenten ergebende idealisierte Struktur auf:



Polyoxyalkylenamin-Teil
Jeffamine® M-1000
Jeffamine® M-2070
x und y siehe oben
Epoxidharz-Teil
Novolak-Harz oder

Polyglycidylether
auf Basis aromatischer Phenole,
n = 0 bis 2,
bevorzugt = 0 bis 0,7.

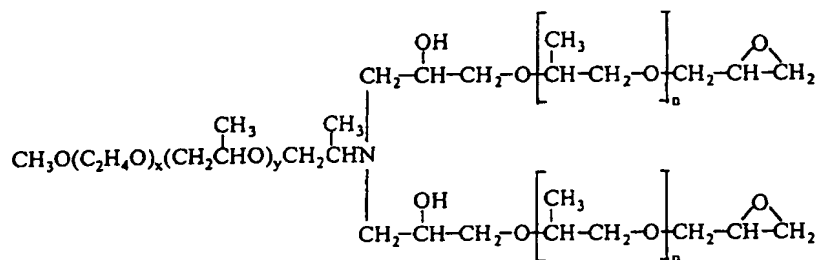
Das Verhältnis der reaktiven Äquivalente des Polyoxyalkylenamins oder des Polyoxyalkylenamin-Gemisches zu denen des Polyepoxids oder des polyepoxid-Gemisches ist im Bereich von etwa 0,01 : 1 bis 0,9 : 1, vorzugsweise im Bereich von 0,1 : 1 bis 0,7 : 1. Die Umsetzung von Polyoxyalkylenamin und Polyepoxid erfolgt in einem Temperaturbereich von etwa 70°C bis 180°C, vorzugsweise von 90°C bis 150°C, in einer Stickstoffatmosphäre und ggf. in Gegenwart von Epoxid-Amin-Beschleunigern, z. B. in Gegenwart von Salicylsäure, Tri(dimethylaminomethyl)phenol oder anderen geeigneten tert. Aminen und dergl. Die Umsetzung wird so lange durchgeführt, bis die in den aminterminierten Polyalkylenglykolen enthaltenen reaktiven Aminwasserstoff-Äquivalente zu mindestens 50% umgesetzt sind. Der bevorzugte Umsetzungsgrad von Amin und Epoxid liegt bei $\geq 70\%$, vorzugsweise bei $\geq 85\%$, bezogen auf die reaktiven Aminwasserstoff-Äquivalente im aminterminierten Polyalkylenglykol.

Die Epoxidverbindungen, die zu den erfindungsgemäßen Dispergiermitteln/Emulgatoren gemäß (A-2) umgesetzt werden, weisen eine Epoxidfunktionalität > 1 und ≤ 4 , vorzugsweise von $\geq 1,5$ und $\leq 2,7$, sowie mittlere Epoxidequivalentgewichte zwischen 70 g/eq und 6000 g/eq, vorzugsweise zwischen 150 g/eq und 3500 g/eq und besonders bevorzugt zwischen 250 g/eq und 800 g/eq auf. Vorzugsweise handelt es sich bei diesen Epoxidverbindungen um Polyglycidylether auf Basis von mehrwertigen aliphatischen, vorzugsweise zweiwertigen aliphatischen Alkoholen und besonders bevorzugt von zweiwertigen Polyalkylenglykolen. Besonders bevorzugt sind Polypropylenglykol-diglycidylether und Diglycidylether auf Basis von (Ethylenoxid/Propylenoxid)-Copolymeren oder Mischungen dieser Diglycidylether.

Es können auch Polyglycidylester von Polycarbonsäuren verwendet werden, die man durch Umsetzung von Epichlorhydrin oder ähnlichen Epoxidverbindungen mit einer aliphatischen Polycarbonsäure erhält, beispielsweise mit Adipinsäure, Korksäure, Sebacinsäure und dergl., oder auch mit Polyglykoldisäuren, beispielsweise mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 600 (wie in Chemical Abstracts unter der CAS-Nr. 39 927-08-07 beschrieben), die von der Fa. Hoechst AG erhältlich sind. Des weiteren eignen sich auch Halogenierungsprodukte vorstehend genannter Verbindungen, sowie Mischungen mit vorstehend genannten Epoxidverbindungen.

Die vorstehend genannten Epoxidverbindungen werden mit mindestens einem, bevorzugt jedoch mit einem Gemisch von zwei aminterminierten Polyalkylenglykolen (Polyoxyalkylenaminen) umgesetzt. Als solche kommen Polyoxyalkylenmonoamine oder deren Mischungen, oder Gemische derselben mit Polyoxyalkylendiaminen mit Molekulargewichten von etwa 700 bis 5000 in Frage. Die bevorzugten aminterminierten Polyalkylenglykole weisen Ethylenoxidgehalte von ≥ 60 Gew.-%, vorzugsweise von ≥ 65 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtgehalt an Polyalkylenglykol, auf, wobei deren Mischungen mittlere Aminfunktionalitäten von 0,5 bis 1,5, vorzugsweise von 0,7 bis 1,2 und Molekulargewichte von vorzugsweise 1000 bis 2000 aufweisen. Sie besitzen mindestens ein, vorzugsweise jedoch zwei aktive Aminwasserstoffatome, die an einem Stickstoffatom gebunden sind. Bevorzugte Polyoxyalkylenamine sind die oben unter (A-1) näher beschriebenen Polyoxyalkylenmonoamine, die beispielsweise unter den Warenzeichen Jeffamine® M-1000 und Jeffamine® M-2070 von der Texaco Corp. vertrieben werden. Bevorzugterweise werden Mischungen von Jeffamine® M-1000 und Jeffamine® M-2070 eingesetzt. Es können auch Jeffamine® M-715 mit einem Molekulargewicht von etwa 700 oder das Experimentale Amin Nr. 6940-29 mit einem Molekulargewicht von etwa 3000, welche mit einer Aminogruppe terminiert sind, verwendet werden. Als Polyoxyalkylendiamine können (Ethylenoxid/Propylenoxid)-Copolymere mit Molekulargewichten von etwa 900 bis 5000, vorzugsweise von 1000 bis 2000, welche mit zwei primären Aminogruppen terminiert sind, verwendet werden. Diamine dieses Typs werden von der Texaco Corp. unter dem Warenzeichen Jeffamine® ED-Serie vertrieben.

Die Umsetzungsprodukte zu epoxidfunktionellen Dispergiermitteln/Emulgatorharzen weisen beispielsweise folgende, sich aus der Struktur der Ausgangskomponenten ergebende idealisierte Struktur auf:



Polyoxyalkylenamin-Teil

Jeffamine® M-1000

Jeffamine® M-2070

x und y siehe (A-1)

Epoxidharz-Teil auf Basis aliphatischer Diglycidylether

n = 1 bis 205,

bevorzugt = 6 bis 25.

Das Verhältnis der reaktiven Äquivalente des Polyoxyalkylenamins oder des Polyoxyalkylenamin-Gemisches zu denen des Polyepoxids oder des polyepoxid-Gemisches ist im Bereich von etwa 0,01 : 1 bis 0,9 : 1, vorzugsweise im Bereich von 0,1 : 1 bis 0,7 : 1. Die Umsetzung von Polyoxyalkylenamin und Polyepoxid erfolgt in einem Temperaturbereich von etwa 70°C bis 180°C, vorzugsweise von 90°C bis 150°C, in einer Stickstoffatmosphäre und ggf. in Gegenwart

von Epoxid-Amin-Beschleunigern, z. B. in Gegenwart von Salicylsäure, Tri(dimethylaminomethyl)phenol oder anderen geeigneten tert. Aminen und dergl. Die Umsetzung wird so lange durchgeführt, bis die in den aminterminierten Polyalkylenglykolen enthaltenen reaktiven Aminwasserstoff-Äquivalente zu mindestens 50% umgesetzt sind. Der bevorzugte Umsetzungsgrad von Amin und Epoxid liegt bei $\geq 70\%$, vorzugsweise bei $\geq 85\%$, bezogen auf die reaktiven Aminwasserstoff-Äquivalente im aminterminierten Polyalkylenglykol.

Die erfindungsgemäßen Emulgatormischungen enthalten mindestens ein Epoxidharz-Amin-Addukt aus jeder der unter (A-1) und (A-2) beschriebenen Stoffgruppen. Das Mischungsverhältnis eines Epoxid-Amin-Addukts oder eines Epoxid-Amin-Addukt-Gemisches gemäß (A-1) zu einem Epoxid-Amin Addukt oder einem Epoxid-Amin Addukt-Gemisch gemäß (A-2) liegt zwischen 5 : 95 und 95 : 5, vorzugsweise zwischen 10 : 90 und 90 : 10, besonders bevorzugt jedoch zwischen 20 : 80 und 80 : 20. In den Ausführungsbeispielen sind Mischungsverhältnisse von 33 : 67, 67 : 33 und 50 : 50 angegeben, wobei letzteres besonders bevorzugt ist.

Es hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Dispergiermittel/Emulgatoren auf Basis aminterminierter Polyalkylenglykole mit den genannten Aminfunktionalitäten zu außerordentlich niedrigviskosen Systemen führen. Ein weiterer Vorteil ist darin zu sehen, daß die Systeme nach Reaktion und Einbau des Dispergiermittels/Emulgators in das Polymergerüst und durch Härtung mit geeigneten Amin-Härtern Überzüge und Beschichtungen mit guter Wasser- und Chemikalienbeständigkeit liefern und als Beschichtungen auf metallischem Untergrund hervorragenden Korrosionsschutz bewirken und gute mechanische Eigenschaften wie hohe Schlagzähigkeit und geringe Versprödungsneigung aufweisen.

Die zuvor unter (A-1) und (A-2) beschriebenen Dispergiermittel/Emulgatorkomponenten werden mit den nachfolgend unter (B-1) und (B-2) beschriebenen Epoxidharzen oder Mischungen derselben gemischt und homogenisiert.

Die Epoxidharze gemäß (B-1) und (B-2) oder Mischungen derselben weisen eine Epoxidfunktionalität > 1 und $\leq 3,5$, vorzugsweise von $\geq 1,5$ und $\leq 2,7$ sowie mittlere Epoxidequivalentgewichte zwischen 70 g/eq und 1000 g/eq, vorzugsweise zwischen 100 g/eq und 550 g/eq und besonders bevorzugt zwischen 150 g/eq und 300 g/eq auf. Vorzugsweise handelt es sich bei den Epoxidverbindungen gemäß (B-1) um Polyglycidylether auf Basis von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen aromatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, wie Phenole, Hydrierungsprodukte dieser Phenole und/oder von Novolaken (Umsetzungsprodukte von ein- oder mehrwertigen Phenolen mit Aldehyden, insbesondere Formaldehyd in Gegenwart saurer Katalysatoren).

Als mehrwertige Phenole sind beispielsweise zu nennen: Resorcin, Hydrochinon, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), Isomergemische des Dihydroxydiphenylmethans (Bisphenol F), Tetrabrombisphenol A, 4,4'-Dihydroxydiphenylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethyldiphenylpropan, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 4,4'-Dihydroxybenzophenol, Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,1-ethan, 2,2-Bis-[4-(2-hydroxypropoxy)phenyl]-propan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,1-isobutan, Bis-(4-hydroxy-tert.-butylphenyl)-2,2-propan, Bis(4-hydroxyphenyl)-2,2-propan, Bis-(2-hydroxynaphthyl)-methan, 1,5-Dihydroxynaphthalin, Tris-(4-hydroxyphenyl)-methan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-ether, Bis-(4-hydroxyphenyl)sulfon und dergl., sowie die Halogenierungs- und Hydrierungsprodukte der vorstehend genannten Verbindungen oder Gemische davon. Besonders bevorzugt sind Polyglycidylether auf Basis von Bisphenol A, Bisphenol F, Novolake und Mischungen derselben.

Es können auch gemäß (B-2) Polyglycidylester von Polycarbonsäuren verwendet werden, die man durch die Umsetzung von Epichlorhydrin oder ähnlichen Epoxidverbindungen mit einer aromatischen oder cycloaliphatischen Polycarbonsäure, beispielsweise mit Phthalsäure, Terephthalsäure, Hexahydrophthalsäure oder auch 2,6-Naphthalindicarbonsäure erhält. Beispiele sind Phthalsäure-diglycidylester, Terephthalsäurediglycidylester, Hexahydrophthalsäure-diglycidylester, 2,6-Naphthalindicarbonsäure-diglycidylester. Es können auch Halogenierungs- oder Hydrierungsprodukte vorstehend genannter Verbindungen, sowie Mischungen mit oben genannten Epoxidverbindungen verwendet werden.

Die mittleren Molekulargewichte der Polyoxyalkylenamine, die in den vorstehend beschriebenen wasserverdünnbaren oder wasserbasierenden Gemischen von Dispergiermitteln/Emulgatorkomponenten (A-1) und (A-2) und Epoxidharzen (B-1) und (B-2) enthalten sind, betragen mindestens 800, bezogen auf den Polyoxyalkylenamingehalt in der Gesamt Mischung und liegen vorzugsweise zwischen 900 bis 2500 und am meisten bevorzugt zwischen 1200 bis 1800, jeweils bezogen auf den Polyoxyalkylenamingehalt in der Gesamt Mischung. Des weiteren enthalten die Gemische von Dispergiermitteln/Emulgatorkomponenten (A-1) und (A-2) und Epoxidharzkomponenten (B-1) und ggf. (B-2) und ggf. Reaktivverdünner mindestens 2,9 Gew.-%, vorzugsweise 3,5 bis 9,3 Gew.-% und am meisten bevorzugt 3,7 bis 6 Gew.-% chemisch gebundenes Ethylenoxid, bezogen auf die Gesamt Mischung der epoxidfunktionellen Komponenten, welches ausschließlich durch die Dispergiermittel/Emulgatorkomponenten eingebracht wird.

Das Mischen und Homogenisieren der einzelnen Komponenten kann bei Verwendung von flüssigen Emulgatorkomponenten (A-1) und (A-2) und flüssigen Epoxidverbindungen (B-1) und (B-2) in Rührapparaten oder auch durch Rühren von Hand innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur (etwa 20 bis 25°C) erfolgen. Bei Verwendung teilweise kristallisierter, wachsartiger oder fester Dispergiermittelkomponenten und/oder Epoxidverbindungen ist ein vorheriges vorsichtiges Erwärmen der Dispergiermittelkomponenten und/oder der Epoxidverbindungen, vorzugsweise unter Stickstoffatmosphäre, bis zu deren Schmelzen erforderlich.

Zur Herstellung stabiler niedrigviskoser Epoxidharzdispersionen werden die oben genannten Stoffgemische mittels geeigneter Dispergiervorgänge in geeigneten Dispergierapparaten in Wasser dispergiert. Die Herstellung der Epoxidharzdispersionen kann unter diskontinuierlicher, vorzugsweise kontinuierlicher Zudosierung von Wasser zu den Stoffgemischen unter kräftigem Rühren und bei hoher Scherung bei Temperaturen von $\leq 100^\circ\text{C}$, vorzugsweise von $\leq 60^\circ\text{C}$ und noch mehr bevorzugt von $\leq 45^\circ\text{C}$ erfolgen. Es können, wenn es gewünscht wird, geeignete Entschäumer- und Entlüfter-Additive, beispielsweise Polysiloxane, Mineralöleentschäumer und dergl. zugesetzt werden. Als Beispiel wird Byk®-024 (Mischung schaumzerstörender Polymerer und Polysiloxane) der Fa. BYK-Chemie GmbH genannt. Geeignete Dispergierapparate sind Kolloidmühlen, Homogenisatoren, Dissolver mit Zahnscheiben oder sonstige Schnellmischer mit hohen Scherkräften.

Zur Viskositätsenkung und Verbesserung der rheologischen Eigenschaften der Dispergiermittel- und Epoxidharzmischungen und der wäßrigen Dispersionen können weitere Hilfsstoffe zugesetzt werden. Bei den Hilfsstoffen handelt es sich beispielsweise um die für Epoxidharzsysteme üblichen mono- bis polyfunktionellen Reaktivverdünner, wie z. B. Al-

kyl-C12/C14-glycidylether, Kresylglycidylether, Hexandioldiglycidylether, Polyglycidylester und dergl., aber auch um Extender, Verflüssiger und Weichmacher, sowie Lösungsmittel und deren Abmischungen.

Mit den Dispergiertmittel/Emulgatorkomponenten gemäß (A-1) und (A-2) werden durch Abmischung mit den Epoxidharzen (B-1) und/oder (B-2) und nachfolgender Dispergierung in Wasser, wie oben beschrieben, stabile, pigmentierbare wäßrige Dispersionen mit Feststoffgehalten von ≤ 99 Gew.-%, vorzugsweise ≤ 80 Gew.-% und, in Abhängigkeit vom jeweils gewählten Dispergierverfahren und der Festkörpereinstellung, mit Teilchengrößen von $\leq 1 \mu\text{m}$ nach Dispergierung erhalten.

Die Abmischung der erfindungsgemäßen Epoxidharzdispersionen mit geeigneten Härtungsmitteln oder Härtungsmittelgemischen erfolgt üblicherweise vor der Applikation in dem für die jeweilige Anwendung geeigneten Mischungsverhältnis. Als Härtungsmittel für die Härtung bei Raumtemperatur und/oder niedrigeren Temperaturen eignen sich wasser- verdünnbare, wasserdispergierbare oder wasserbasierende Aminhärtungsmittel für Epoxidverbindungen mit einer Aminwasserstoff-Funktionalität > 2 , die zum Stand der Technik gehören, beispielsweise auf Basis von modifizierten Mannichbasen, Aminoamiden, Aminoimidazolin oder modifizierten Amin-Epoxid Addukten oder Mischungen derselben und andere, wie sie in den Patentanmeldungen und Patentschriften WO 93/12187, DE 43 03 562, WO 93/21250, EP 0567831, EP-A-0000605, EP 0387418, DE 23 32 177 und DE 23 61 671 beschrieben sind. Es sind auch araliphatische Amine, Polyalkylenamine und Polyoxyalkylendiamine geeignet. Entsprechende Härtungsmittel sind im Handel beispielsweise unter den Warenzeichen Beckopox (Hoechst AG), Epilink (Akzo Chemicals GmbH), Euredur (Witco GmbH), Casamid, Versamid (Henkel KGaA), RTC 14421/17 (Produktbezeichnung Dow Chem. Co.), Jeffamine D und T (Texaco Corp./Huntsman Corp.) usw. erhältlich. Ferner eignen sich auch wasser- verdünnbare, wasserdispergierbare oder wasserbasierende, modifizierte Mercaptane oder Mercaptan-Epoxid-Addukte mit einer Mercaptanwasserstoff-Funktionalität > 2 als Härtungsmittel.

Die Härtungsmittel oder Härtungsmittelgemische werden im allgemeinen im Epoxid- zu Amin- bzw. Mercaptanwasserstoff-Äquivalentverhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 2,0 eingesetzt. Eine forcierte Härtung der Überzüge oder Beschichtungen kann beispielsweise durch Erhitzen auf etwa 50°C bis 120°C über einen Zeitraum von etwa 10 bis 130 Minuten erfolgen.

Als weitere übliche Zusatzstoffe, die in den erfindungsgemäßen Dispersionen vorhanden sein können, seien beispielsweise die üblichen Lackadditive wie Pigmente, Pigmentpasten, Antioxidantien, Verlaufs- bzw. Verdickungsmittel, Entschäumer/Entlüfter und/oder Netzmittel, Reaktivverdünner, Füllstoffe, Katalysatoren, Konservierungsmittel, Schutzkolloide und dergl. genannt. Die Pigmentierung und Füllung kann wahlweise sowohl in den erfindungsgemäßen Epoxidharzdispersionen oder im Härtungsmittel, oder jeweils getrennt in beiden Komponenten und/oder getrennt in einer dritten und/oder vierten Komponente erfolgen. Für epoxidharzvergütete Zementsysteme werden üblicherweise drei- oder höherkomponentige Mischsysteme hergestellt, jedoch sind auch zweikomponentige Formulierungen möglich. Die Herstellung der Lack-, Überzugs- und Beschichtungskomponenten erfolgt nach üblichen lack- und überzugstechnischen Verfahren unter Verwendung geeigneter Mischapparate, z. B. von Dissolvern, Rührwerken, Perlmühlen und Homogenisatoren.

Die erfindungsgemäßen Epoxidharzdispersionen und die wasser- verdünnbaren, wasserdispergierbaren oder wasserbasierenden Stoffgemische mit den oben beschriebenen Epoxidkomponenten sind insbesondere als Dispersionsbindemittel für

- a) Korrosionsschutzanstriche, Lacke und Überzugsmassen auf Metall (z. B. auf gestrahltem, phosphatiertem, verzinktem oder in sonstiger Weise vorbehandeltem Stahl); Aluminium, gestrahltem, chromatiertem, eloxiertem oder in sonstiger Weise vorbehandeltem Aluminium; Kupfer, vorbehandeltem Kupfer; Messing, vorbehandeltem Messing; Legierungen und dergl.) und auf korrodiertem Metall (z. B. auf korrodiertem Stahl; korrodiertem Zink und Aluminium),
- b) Beschichtungen und Beläge für Fußböden und Industriefußböden,
- c) epoxidharzvergütete mineralische Systeme (z. B. epoxidharzvergütete Zement-Systeme (ECC-Systeme),
- d) Schutz- und Verschönerungsanstriche, Überzugsmassen und Lacke für Putz, Beton (auch grünen Beton), Mauerwerk und Zement, aber auch für Holz und diverse Kunststoffe,
- e) Beschichtungen zur Überholung und Sanierung von Altbeschichtungen und Altüberzügen,
- f) die Herstellung von wasserdispergierbaren und wasser- verdünnbaren Pigment- und Füllstoffpräparationen,
- g) Kombinationen, Mischungen und Polymerisationen mit anderen Dispersionsbindemitteln oder Dispersionen zur Einstellung bestimmter Eigenschaften, insbesondere zur definierten Einstellung der wasser- verdünnbarkeit, der Dispergierbarkeit mit Füllstoffen und Pigmenten, der Filmbildungseigenschaften und des Trocknungsverhaltens,
- h) die Herstellung von Klebern, Dichtstoffen und Fugenmassen geeignet.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert, ohne daß jedoch durch deren Auswahl eine einschränkende Wirkung stattfindet.

Ausführungsbeispiele

Es werden folgende Abkürzungen verwendet:

BPADGE Diglycidylether von Bisphenol A
 BPFGE Diglycidylether von Bisphenol F
 PPGDGE Polypropylenglykol-diglycidylether
 PPGTGE Polypropylenglykol-triglycidylether
 PNPGGE Polyglycidylether von Phenol-Novolak
 JAM1 Jeffamine® M-1000 (Texaco Corp.)
 JAM2 Jeffamine® M-2070 (Texaco Corp.) (Polyoxyalkylenmonoamine)

EEW Epoxidequivalentgewicht g/eq

AEW Aminwasserstoff-Equivalentgewicht g/eq.

I Emulgatorkomponenten

Alle nachfolgend beschriebenen Herstellungsschritte werden in Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

I.1 Polypropylenglykol-diglycidylether (PPGDGE) und Polyoxyalkylenmonoamine Jeffamine® M-1000 und M-2070 (JAM1/JAM2)

In einem beheizbaren 1-Liter Reaktionsbehälter mit einem Deckel, der mit einem beheizbaren Tropftrichter und einem Rührwerk bestückt ist, werden 205,76 g PPGDGE mit einem Epoxidequivalentgewicht (EEW) von 313 bis 345, der unter dem Warenzeichen Polypox® 19 von der Fa. U. Prümer-Polymer Chemie GmbH erhältlich ist, vorgelegt und auf 125°C vorgeheizt. In den Tropftrichter wird eine homogenisierte Mischung aus 120 g JAM1 und 120 g JAM2, hergestellt durch Aufschmelzen von JAM1 bei 60°C und Vorwärmen von JAM2 auf 60°C und nachfolgendes Mischen und Homogenisieren mittels eines Ankerrührers, eingebracht und auf 90°C vorgeheizt. Das vorgeheizte JAM1/JAM2-Gemisch wird dann über einen Zeitraum von etwa vier Stunden kontinuierlich unter gutem Rühren zugetropft, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches auf einer Temperatur zwischen 122 und 130°C gehalten wird. Anschließend wird die Temperatur für weitere zwei Stunden bei 125°C gehalten. Nach Abkühlen des Reaktionsansatzes auf Raumtemperatur (23°C) wird ein flüssiges Reaktionsprodukt erhalten, das bei Raumtemperaturlagerung eintrübt (Kristallisationsneigung). Bis zur weiteren Verwendung wird es in einer Stickstoffatmosphäre gelagert.

Die Titration zur Ermittlung des EEW wird, wie in der PCT-Anmeldung WO 95/01387 auf Seite 21 beschrieben ist, durchgeführt. Das titrierte EEW des Reaktionsproduktes beträgt 1483 g/eq.

I.2 Polypropylenglykol-diglycidylether (PPGDGE) und Polyoxyalkylenmonoamine Jeffamine® M-1000 und M-2070 (JAM1/JAM2)

Die Herstellung der Emulgatorkomponente erfolgt wie in Beispiel I.1 ausgeführt, jedoch unter Verwendung eines PPGDGE mit einem Epoxidequivalentgewicht (EEW) von 300 bis 330, der unter dem Warenzeichen Grilonit® F 704 von der Fa. Ems-Chemie erhältlich ist. Zur Umsetzung mit dem in Beispiel I.1 angeführten JAM1/JAM2-Gemisch werden 196,75 g PPGDGE im Reaktionsbehälter vorgelegt. Nach der Umsetzung erhält man ein titriertes EEW von 1386. Es wird ein flüssiges Reaktionsprodukt erhalten, das bei Raumtemperaturlagerung eintrübt. Bis zur weiteren Verwendung wird es in Stickstoffatmosphäre gelagert.

I.3 Polypropylenglykol-diglycidylether (PPGDGE) und Polyoxyalkylenmonoamine Jeffamine® M-1000 und M-2070 (JAM1/JAM2)

Die Herstellung der Emulgatorkomponente erfolgt wie in Beispiel I.1 ausgeführt, jedoch unter Verwendung eines PPGDGE mit einem Epoxidequivalentgewicht (EEW) von 455 bis 550, der unter dem Warenzeichen Eurepox® RV-F von der Fa. Witco GmbH erhältlich ist. Zur Umsetzung mit dem in Beispiel I.1 angeführten JAM1/JAM2-Gemisch werden 315,43 g PPGDGE im Reaktionsbehälter vorgelegt. Nach der Umsetzung erhält man ein titriertes EEW von 1811. Es wird ein flüssiges Reaktionsprodukt erhalten, das bei Raumtemperaturlagerung eintrübt. Bis zur weiteren Verwendung wird es in Stickstoffatmosphäre gelagert.

I.4 Polypropylenglykol-triglycidylether (PPGTGE) und Polyoxyalkylenmonoamine Jeffamine® M-1000 und M-2070 (JAM1/JAM2)

Die Herstellung der Emulgatorkomponente erfolgt wie in Beispiel I.1 ausgeführt, jedoch unter Verwendung eines PPGTGE mit einem Epoxidequivalentgewicht (EEW) von 625 bis 769, der unter dem Warenzeichen Eurepox® RV-L von der Fa. Witco GmbH erhältlich ist und mit den nachfolgend beschriebenen Verfahrensänderungen. Für die Umsetzung mit dem in Beispiel I.1 angeführten JAM1/JAM2-Gemisch werden 435,35 g PPGTGE im Reaktionsbehälter vorgelegt und auf 125°C vorgeheizt. Das vorgeheizte JAM1/JAM2-Gemisch wird dann über einen Zeitraum von etwa 3,5 Stunden kontinuierlich unter gutem Rühren zugetropft, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches auf einer Temperatur zwischen 122 und 135°C gehalten wird. Anschließend wird die Temperatur für eine weitere Stunde bei 125°C gehalten. Nach Abkühlen des Reaktionsansatzes auf Raumtemperatur (23°C) wird ein flüssiges Reaktionsprodukt erhalten. Nach der Umsetzung erhält man ein titriertes EEW von 1874. Bis zur weiteren Verwendung wird das Reaktionsprodukt in Stickstoffatmosphäre gelagert.

I.5 Polyglycidylether von Phenol-Novolak (PNPGE) und Polyoxyalkylenmonoamine Jeffamine® M-1000 und M-2070 (JAM1/JAM2)

In einem beheizbaren 1-Liter Reaktionsbehälter mit einem Deckel, der mit einem beheizbaren Tropftrichter und einem Rührwerk bestückt ist, werden 130 g PNPGE mit einem Epoxidequivalentgewicht (EEW) von 172 bis 183, der unter der Produktbezeichnung XZ 95345.02 von der Fa. Dow Chemical erhältlich ist, vorgelegt und auf 125°C vorgeheizt. In den Tropftrichter wird eine homogenisierte Mischung aus 140,30 g JAM1 und 140,30 g JAM2, hergestellt durch Aufschmelzen von JAM1 bei 60°C und Vorwärmen von JAM2 auf 60°C und nachfolgendes Mischen und Homogenisieren mittels eines Ankerrührers, eingebracht und auf 70°C vorgeheizt. Das vorgeheizte JAM1/JAM2-Gemisch wird dann über einen Zeitraum von etwa drei Stunden kontinuierlich unter gutem Rühren zugegeben, wobei die Temperatur des Reaktionsge-

misches auf einer Temperatur zwischen 122 und 130°C gehalten wird. Anschließend wird die Temperatur für eine weitere Stunde bei 125°C gehalten. Nach Abkühlen des Reaktionsansatzes auf Raumtemperatur (23°C) wird ein flüssiges Reaktionsprodukt erhalten, das bei Raumtemperaturlagerung eintrübt (leichte Kristallisationsneigung). Bis zur weiteren Verwendung wird es in einer Stickstoffatmosphäre gelagert.

Das mittels Titration festgestellte EEW beträgt 1183 g/eq.

5

I.6 Diglycidylether von Bisphenol A (BPADGE) und Polyoxyalkylenmonoamine Jeffamine® M-1000 und M-2070 (JAM1/JAM2)

Die Herstellung der Emulgatorkomponente erfolgt wie in Beispiel I.5 jedoch unter Verwendung eines BPADGE mit einem Epoxidequivalentgewicht (EEW) von 182 bis 192, der unter dem Warenzeichen Eupox 710 von der Fa. Witco GmbH erhältlich ist. Zur Umsetzung mit dem in Beispiel I.5 angeführten JAM1/JAM2-Gemisch werden 136,61 g BPADGE im Reaktionsbehälter vorgelegt. Nach der Umsetzung erhält man ein titriertes EEW von 1100 g/eq. Es wird ein flüssiges Reaktionsprodukt erhalten, das bei Raumtemperaturlagerung eintrübt. Bis zur weiteren Verwendung wird es in Stickstoffatmosphäre gelagert.

10

15

I.7 Mischungen von Emulgatorkomponenten

I.7.1 Emulgatormischung 1

20

Die Herstellung einer Mischung von Emulgatorkomponenten erfolgt durch Mischen und Homogenisieren der Emulgatorkomponenten aus Beispiel I.1 und Beispiel I.5 im Mischungsverhältnis 1 : 2. Hierzu werden die trüb vorliegenden Emulgatorkomponenten vorab auf 60°C erwärmt und so lange auf dieser Temperatur gehalten, bis jeweils eine optisch klare Komponente vorliegt. Danach erfolgt das Mischen und Homogenisieren und die Weiterverarbeitung wie nachfolgend in den Beispielen unter Punkt II beschrieben.

25

I.7.2 Emulgatormischung 2

Die Herstellung einer Mischung von Emulgatorkomponenten erfolgt durch Mischen und Homogenisieren der Emulgatorkomponenten aus Beispiel I.3 und Beispiel I.5 im Mischungsverhältnis 2 : 1. Hierzu werden die trüb vorliegenden Emulgatorkomponenten vorab auf 60°C erwärmt und so lange auf dieser Temperatur gehalten, bis jeweils eine optisch klare Komponente vorliegt. Danach erfolgt das Mischen und Homogenisieren und die Weiterverarbeitung wie nachfolgend in den Beispielen unter Punkt II beschrieben.

30

I.7.3 Emulgatormischung 3

35

Die Herstellung einer Mischung von Emulgatorkomponenten erfolgt durch Mischen und Homogenisieren der Emulgatorkomponenten aus Beispiel I.4 und Beispiel I.5 im Mischungsverhältnis 1 : 1. Hierzu werden die trüb vorliegenden Emulgatorkomponenten vorab auf 60°C erwärmt und so lange auf dieser Temperatur gehalten, bis jeweils eine optisch klare Komponente vorliegt. Danach erfolgt das Mischen und Homogenisieren und die Weiterverarbeitung wie nachfolgend in den Beispielen unter Punkt II beschrieben.

40

I.7.4 Emulgatormischung 4

Die Herstellung einer Mischung von Emulgatorkomponenten erfolgt durch Mischen und Homogenisieren der Emulgatorkomponenten aus Beispiel I.2 und Beispiel I.6 im Mischungsverhältnis 1 : 1. Hierzu werden die trüb vorliegenden Emulgatorkomponenten vorab auf 60°C erwärmt und so lange auf dieser Temperatur gehalten, bis jeweils eine optisch klare Komponente vorliegt. Danach erfolgt das Mischen und Homogenisieren und die Weiterverarbeitung wie nachfolgend in den Beispielen unter Punkt II beschrieben.

45

50

II. Wasserdispergierbare Mischungen von Emulgatorkomponenten mit Epoxidharzen

50

II.1 Emulgatormischung 1 und Diglycidylether auf Basis von Bisphenol A (BPADGE) und Bisphenol F (BPFDEGE)

In einem 1-Liter Kunststoffbehälter werden 92,10 g eines Gemisches von BPADGE und BPFDEGE mit einem Epoxidequivalentgewicht (EEW) von 172 bis 182, das unter dem Warenzeichen Araldit® PY 304 von der Fa. Ciba-Geigy erhältlich ist, vorgelegt. Anschließend werden 10,5 g der kristallisationsfreien Emulgatormischung 1 zugegeben. Die Mischung wird bei niedrigen Drehzahlen mittels eines Ankerrührers homogenisiert. Sie weist ein EEW von etwa 190 bis 200 g/eq auf und kann als wasserdispergierbares Stoffgemisch verwendet werden.

55

60

II.2 Emulgatormischung 2 und Polyglycidylether auf Basis von Phenol-Novolak (PNPGE)

In einem 3-Liter Kunststoffbehälter werden 1382,54 g eines PNPGE mit einem Epoxidequivalentgewicht (EEW) von 169 bis 179, der unter dem Warenzeichen Araldit® PY 307-1 von der Fa. Ciba-Geigy erhältlich ist, vorgelegt. Anschließend werden 165 g der kristallisationsfreien Emulgatormischung 2 zugegeben. Die Mischung wird bei niedrigen Drehzahlen mittels eines Ankerrührers homogenisiert. Sie weist ein EEW von etwa 187 bis 197 g/eq auf und kann als wasserdispergierbares Stoffgemisch verwendet werden.

65

II.3 Emulgatormischung 2 und Polyglycidylether auf Basis von Phenol-Novolak (PNPGE) und Reaktivverdünner

In einem 0,5-Liter Kunststoffbehälter werden 86,17 g eines PFPGE mit einem Epoxidequivalentgewicht (EEW) von 169 bis 179, der unter dem Warenzeichen Araldit® PY 307-1 von der Fa. Ciba-Geigy erhältlich ist und 5 g eines Alkyl-C12/C14-glycidylethers mit einem EEW von 298 bis 328, der als Reaktivverdünner unter dem Warenzeichen Eurepox® RV-E von der Fa. Witco GmbH erhältlich ist, vorgelegt. Anschließend werden 12 g der kristallisationsfreien Emulgatormischung 2 zugegeben. Die Mischung wird bei niedrigen Drehzahlen mittels eines Ankerrührers homogenisiert. Sie weist ein EEW von etwa 192 bis 207 g/eq auf und kann als wasserdispergierbares Stoffgemisch verwendet werden.

II.4 Emulgatormischung 4 und Diglycidylether auf Basis von Bisphenol A (BPADGE) und Bisphenol F (BPFDEGE)

In einem 1-Liter Kunststoffbehälter werden 433,2 g eines Gemisches von BPADGE und BPFDEGE mit einem Epoxidequivalentgewicht (EEW) von 175 bis 185, das unter dem Warenzeichen Eurepox® 720 LV von der Fa. Witco GmbH erhältlich ist, vorgelegt. Anschließend werden 48 g der kristallisationsfreien Emulgatormischung 4 zugegeben. Die Mischung wird bei niedrigen Drehzahlen mittels eines Ankerrührers homogenisiert. Sie weist ein EEW von etwa 192 bis 202 g/eq auf und kann als wasserdispergierbares Stoffgemisch verwendet werden.

III. Wäßrige Epoxidharzdispersionen

III.1 Dispergierung der Mischung II.2 (Emulgatormischung 2 und Polyglycidylether auf Basis von Phenol-Novolak (PNPGE)) in Wasser

Zur Dispergierung der Mischungen in Wasser wird ein Dispergierapparat des Typs Molteni, Modell TM.5 R.S.V der Fa. Officine Meccaniche Molteni S.r.l., I-20030 Senago, Italien mit Edelstahl-Doppelwandgefäß mit einem Innendurchmesser von etwa 20 cm, Randabstreifer, einer Zahnscheibe mit Scheibendurchmesser von 10 cm als Rührer und angeschlossener Wasserkühlung auf 5°C verwendet.

1477,2 g der Mischung II.2 werden in dem zuvor beschriebenen Dispergierapparat unter Rühren bei niedrigen Drehzahlen vorgekühlt. Über einen Tropftrichter wird anschließend kontinuierlich auf 8 bis 10°C vorgekühltes demineralisiertes Wasser bei etwa 4800 U/Min. in das geschlossene Gefäß zudosiert und eindispergiert. Die Zugabemenge beträgt stets 75 bis 85 ml/10 Min. In einem Bereich von etwa 82% Festkörper steigt die Viskosität stark an, und bei nachfolgend stattfindender Festkörperermiedrigung findet eine Phasenumkehr und die Bildung einer Epoxidharzemulsion des O/W (Öl in Wasser)-Typs statt. Bei Erreichen eines Festkörpers um 70% sinkt die Viskosität allmählich ab, und bei starkem Spritzen wird die Drehzahl nachfolgend schrittweise bis auf etwa 2000 U/Min. reduziert. Nach Erreichen des Endfestkörpers von 65% läßt man die hergestellte Epoxidharzdispersion I (EPD I) über Nacht entschäumen.

Um möglichst feinteilige Epoxidharzdispersionen zu erhalten, sollte die Temperatur 45 bis 50°C nicht übersteigen. Die Maximaltemperatur bei der Herstellung der zuvor beschriebenen Dispersion beträgt etwa 41°C. Die mittlere Teilchengröße, welche mit einem Microtrac UPA Teilchengrößenmeßgerät mit angeschlossener Recheneinheit der Fa. Leeds & Northrup GmbH, Krefeld ermittelt wurde, beträgt 0,8 µm.

III.2 Dispergierung Epoxidharz enthaltender Mischungen in Wasser

Zunächst wird eine Mischung von Emulgatorkomponenten durch Mischen und Emulgieren der Emulgatorkomponente I.2 mit der Emulgatorkomponente I.5 im Mischungsverhältnis 1 : 1 hergestellt. Trüb vorliegende teilkristallisierte Emulgatorkomponenten werden vorab auf 60°C vorgewärmt und so lange auf dieser Temperatur gehalten, bis jeweils eine optisch klare Komponente vorliegt. Danach erfolgt das Mischen der Emulgatorkomponenten mit dem Epoxidharz und das Homogenisieren.

In dem oben beschriebenen Dispergierapparat werden 1484 g Polyglycidylether von Phenol-Novolak (PNPGE) mit einem Epoxidequivalentgewicht (EEW) von 172 bis 183, der unter der Produktbezeichnung XZ 95345.02 von der Fa. Dow Chemical erhältlich ist, vorgelegt. Anschließend werden 160 g der zuvor genannten kristallisationsfreien Emulgatormischung zugegeben. Die Emulgatormischung und der PNPGE werden bei niedrigen Drehzahlen vermischt und homogenisiert. Die Mischung weist ein EEW von etwa 189 bis 199 g/eq auf und kann als wasserdispergierbares Stoffgemisch verwendet werden.

Diese Mischung von Emulgatorkomponenten und PNPGE wird unter Rühren bei niedrigen Drehzahlen im Dispergierapparat auf 5°C vorgekühlt. Über einen Tropftrichter wird anschließend kontinuierlich auf 8 bis 10°C vorgekühltes demineralisiertes Wasser bei etwa 4800 U/Min. in das geschlossene Gefäß zudosiert und eindispergiert. Die Zugabemenge beträgt stets 150 bis 160 ml/10 Min. In einem Bereich von etwa 82% Festkörper steigt die Viskosität stark an, und bei nachfolgend stattfindender Festkörperermiedrigung findet eine Phasenumkehr und die Bildung einer Epoxidharzemulsion des O/W (Öl in Wasser)-Typs statt. Bei Erreichen eines Festkörpers um 70% sinkt die Viskosität allmählich ab, und bei starkem Spritzen wird die Drehzahl nachfolgend schrittweise bis auf etwa 2000 U/Min. reduziert. Nach Erreichen des Endfestkörpers von 50% läßt man die hergestellte Epoxidharzdispersion II (EPD II) über Nacht entschäumen.

Um möglichst feinteilige Epoxidharzdispersionen zu erhalten, sollte die Temperatur 45 bis 50°C nicht übersteigen. Die Maximaltemperatur bei der Herstellung der zuvor beschriebenen Dispersion beträgt etwa 42°C. Die mittlere Teilchengröße, welche mit einem Microtrac UPA Teilchengrößenmeßgerät mit angeschlossener Recheneinheit der Fa. Leeds & Northrup GmbH, Krefeld ermittelt wurde, beträgt 0,6 µm.

III.3 Dispergierung Epoxidharz enthaltender Mischungen in Wasser

Zunächst wird eine Mischung der Emulgatorkomponenten durch Mischen und Emulgieren der Emulgatorkomponente

I.2 mit der Emulgatorkomponente I.5 im Mischungsverhältnis 1 : 2 hergestellt. Trüb vorliegende teilkristallisierte Emulgatorkomponenten werden vorab auf 60°C vorgewärmt und so lange auf dieser Temperatur gehalten, bis jeweils eine optisch klare Komponente vorliegt. Danach erfolgt das Mischen der Emulgatorkomponenten mit dem Epoxidharz und das Homogenisieren.

In dem unter III.1 beschriebenen Dispergierapparat werden 1522,87 g Polyglycidylether von Phenol-Novolak (PNPGE) mit einem Epoxidequivalentgewicht (EEW) von 172 bis 183, der unter der Produktbezeichnung XZ 95345.02 von der Fa. Dow Chemical erhältlich ist, vorgelegt. Anschließend werden 172,5 g der zuvor genannten kristallisationsfreien Emulgatormischung zugegeben. Die Emulgatormischung und der PNPGE werden bei niedrigen Drehzahlen vermischt und homogenisiert. Die Mischung weist ein EEW von etwa 191 bis 201 g/eq auf und kann als wasserdispersierbares Stoffgemisch verwendet werden.

Diese Mischung wird unter Rühren bei niedrigen Drehzahlen im Dispergierapparat auf 5°C vorgekühlt. Über einen Tropftrichter wird anschließend kontinuierlich auf 8 bis 10°C vorgekühltes demineralisiertes Wasser bei etwa 4800 U/Min. in das geschlossene Gefäß zudosiert und eindispersiert. Die Zugabemenge beträgt stets 150 bis 160 ml/10 Min. In einem Bereich von etwa 82% Festkörper steigt die Viskosität stark an, und bei nachfolgend stattfindender Festkörperermiedrigung findet eine Phasenumkehr und die Bildung einer Epoxidharzemulsion des O/W (Öl in Wasser)-Typs statt. Bei Erreichen eines Festkörpers um 70% sinkt die Viskosität allmählich ab, und bei starkem Spritzen wird die Drehzahl nachfolgend schrittweise bis auf etwa 2000 U/Min. reduziert. Nach Erreichen des Endfestkörpers von 50% läßt man die hergestellte Epoxidharzdispersion III (EPD III) über Nacht entschäumen.

Um möglichst feinteilige Epoxidharzdispersionen zu erhalten, sollte die Temperatur 45 bis 50°C nicht übersteigen. Die Maximaltemperatur bei der Herstellung der zuvor beschriebenen Dispersion beträgt etwa 42°C. Die mittlere Teilchengröße, welche mit einem Microtrac UPA Teilchengrößenmeßgerät mit angeschlossener Recheneinheit der Fa. Leeds & Northrup GmbH, Krefeld ermittelt wurde, beträgt 0,8 µm.

III.4 Dispergierung der Mischung II.4 (Emulgatormischung 4 und Diglycidylether auf Basis von Bisphenol A (BPADGE) und Bisphenol F (BPFDEGE) in Wasser

1283,2 g der Mischung II.4 werden in dem unter III.1 beschriebenen Dispergierapparat unter Rühren bei niedrigen Drehzahlen vorgekühlt. Über einen Tropftrichter wird anschließend kontinuierlich auf 8 bis 10°C vorgekühltes demineralisiertes Wasser bei etwa 4800 U/Min. in das geschlossene Gefäß zudosiert und eindispersiert. Die Zugabemenge beträgt stets 135 bis 145 ml/10 Min. In einem Bereich von etwa 82% Festkörper steigt die Viskosität stark an, und bei nachfolgend stattfindender Festkörperermiedrigung findet eine Phasenumkehr und die Bildung einer Epoxidharzemulsion des O/W (Öl in Wasser)-Typs statt. Bei Erreichen eines Festkörpers um 70% sinkt die Viskosität allmählich ab, und bei starkem Spritzen wird die Drehzahl nachfolgend schrittweise bis auf etwa 2000 U/Min. reduziert. Nach Erreichen des Endfestkörpers von 65% läßt man die hergestellte Epoxidharzdispersion IV (EPD IV) über Nacht entschäumen.

Um möglichst feinteilige Epoxidharzdispersionen zu erhalten, sollte die Temperatur 45 bis 50°C nicht übersteigen. Die Maximaltemperatur bei der Herstellung der zuvor beschriebenen Dispersion beträgt etwa 40°C. Die mittlere Teilchengröße, welche mit einem Microtrac UPA Teilchengrößenmeßgerät mit angeschlossener Recheneinheit der Fa. Leeds & Northrup GmbH, Krefeld ermittelt wurde, beträgt 0,7 µm.

IV. Füllung und Pigmentierung der gemäß II hergestellten Emulgator- und Epoxidharzmischungen bzw. der gemäß III hergestellten Epoxidharzdispersionen für eine farbige Fußbodenbeschichtung und einen Zementmörtel

IV.1 Formulierung und Herstellung einer farbigen Fußbodenbeschichtung (VP 1)

Die Pigmentierung der Epoxidharzdispersion EPD II für eine Fußbodenbeschichtung wie in Tabelle 1 beschrieben erfolgt in einem geschlossenen 1-Liter Kunststoffbehälter unter Vorlage von etwa 2/3 der angeführten EPD II-Menge und des Dispergieradditivs Disperbyk® 181 (Lösung eines Alkylolammoniumsalzes eines polyfunktionellen Polymeren mit anionischem/nicht-ionischem Charakter) und des Entschäumers Byk® 024 (Mischung schaumzerstörender Polymerer und Polysiloxane) der Fa. Byk-Chemie GmbH und nachfolgender Dispergierung des Pigments Titandioxid (Kronos 2160® der Fa. Kronos Titan GmbH) und des Füllstoffs Barytmehl N (Bariumsulfat der Fa. Dr. R. Alberti & Co., Lauterberg) an einem hochtourigen Zahnscheibendissolver der Fa. Pendraulik bei Drehzahlen zwischen 5000 und 8000 U/Min. und einem Zahnscheibendurchmesser von 6,5 cm über einen Zeitraum von 20 Minuten. Anschließend werden die restliche Menge EPD II und das Wasser zugesetzt.

Die Zugabe der Härterkomponente erfolgt vor der Applikation. Zur Härtung wird ein Amin-Addukthärter auf wäßriger Basis (Beckopox® VEH 2177 w der Fa. Hoechst AG) verwendet. Dieser besitzt ein Aminwasserstoff-Äquivalentgewicht (AEW) von 170 bis 180 g/eq in der Lieferform. Vor der Abmischung mit der in Tabelle 1 beschriebenen Rezeptur VP 1, Komponente 1 wird das Härtungsmittel, Komponente 2 in VP 1, auf 35% Festkörper eingestellt. Bei der Formulierung des in Tabelle 1 beschriebenen Zweikomponenten-Systems wird eine stöchiometrische Vernetzung (ein Äquivalent je Epoxidgruppe) eingestellt.

Tabelle 1

Formulierung einer Fußbodenbeschichtung (VP 1)

Rohstoff/Rezeptbezeichnung	Rezeptur VP 1 Komponente 1
Menge EPD II	94,11 g
Menge Disperbyk® 181	4,34 g
Menge Byk® 024	2,90 g
Menge Titandioxid Kronos® 2160	28,96 g
Menge Barytmehl N	137,55 g
Menge Wasser	10,14 g
Gesamtmenge VP 1 Komponente 1	278,00 g

Rohstoff/Rezeptbezeichnung	Rezeptur VP 1 Komponente 2
Menge Beckopox® VEH 2177 w (35 %ig) = Gesamtmenge VP 1 Komponente 2	97,00 g

Rezeptbezeichnung	Rezeptur VP 1
Gesamtmenge VP 1 Komponente 1+2	375,00 g
Rezeptdaten VP 1	
Festkörper	66,8 Gew.-%
Bindemittelgehalt	21,6 Gew.-%

IV.2 Formulierung und Herstellung eines Zementmörtels (VP 2)

Tabelle 2 zeigt die Formulierung eines Zementmörtels. Die Herstellung der Rezeptur VP 2, Komponente 1, erfolgt durch etwa einstündiges Vermischen von Sand und dem Stoffgemisch gemäß II.2 an einem Zwangsmischer. Danach werden der Portlandzement und der Betonverflüssiger zugegeben, und es wird nochmals so lange am Zwangsmischer vermischt, bis eine gleichmäßige Verteilung vorliegt. Die Mischung ist rieselfähig und staubgehemmt und bleibt über viele Wochen lagerstabil.

Als Härter, Komponente 2, wird ein Amin-Addukt verwendet, zu dem das Wasser zugegeben wird. Die Mischung der Härterkomponente ist dünnflüssig und zwischen 5 und 30°C einige Monate lagerstabil. Für die Härtung des Stoffgemisches gemäß II.2 in der Komponente 1 von VP 2 wird beispielsweise ein Amin-Addukt Härter auf wäßriger Basis (Bekopox® EH 623, der Fa. Hoechst AG) mit einem Aminwasserstoff-Äquivalentgewicht (AEW) von 185 bis 215 g/eq in der Lieferform verwendet.

Die Formulierung zeichnet sich dadurch aus, daß das Epoxidharz haltige Stoffgemisch gemäß II.2 keinen Reaktivverdünner enthält und die Formulierung VP 2 sich daher unter gewerbehygienischen Gesichtspunkten weit weniger problematisch verhält.

Die anwendungstechnischen Prüfergebnisse sind unter dem Punkt "Anwendungstechnische Abprüfungen" dargestellt.

Tabelle 2

Formulierung eines zweikomponentigen Zementmörtels

Rohstoff/Rezeptbezeichnung	Rezeptur VP 2 Komponente 1
Quarzsand F 34 (der Quarzwerke GmbH, Frechen)	1530 g
Menge Stoffgemisch gemäß II.2	34 g
Portlandzement CEM I 32,5 R (der Fa. Schwenk/Mergelstetten)	493 g
handelsüblicher Betonverflüssiger, z.B. auf Basis sulfonierter Polyvinylcopolymerer.	11,6 g
Gesamtmenge VP 2 Komponente 1	2068,6 g

Rohstoff/Rezeptbezeichnung	Rezeptur VP 2 Komponente 2
Menge Beckopox® EH 623 w	45 g
Wasser	208 g
Gesamtmenge VP 2 Komponente 2	253 g

Rezeptbezeichnung	Rezeptur VP 2
Gesamtmenge VP 2 Komponente 1+2	2321,6 g
Rezeptdaten VP 2	
Festkörper	90,7 Gew.-%
Bindemittelgehalt organisches Bindemittel	3 Gew.-%
Wasser/Zement-Wert	0,44

V. Anwendungstechnische Abprüfungen

1. Unpigmentierte Formulierungen und Kombination mit Härtungsmitteln

Für die Härtung werden zwei Amin-Addukt Härter auf wässriger Basis der Firmen Hoechst AG und Akzo Chemicals GmbH verwendet, die unter den Warenzeichen Beckopox® EH 623 mit einem Aminwasserstoff-Equivalentgewicht (AEW) von 185 bis 215 g/eq in der Lieferform und Epilink® DP 700 mit einem Aminwasserstoff-Equivalentgewicht (AEW) von 250 bis 350 g/eq in der Lieferform vertrieben werden. Vor der Abmischung mit den erfindungsgemäßen Epoxidharzdispersionen bzw. den wasserdispergierbaren oder wasser verdünnbaren Stoffgemischen werden die Härtungsmittel auf 35% Festkörper eingestellt. Bei der Formulierung der Zweikomponenten-Systeme gemäß Tab. 3 wird eine stöchiometrische Vernetzung dem Äquivalent je Epoxidgruppe) eingestellt. Die erfindungsgemäßen Epoxidharzdispersionen zeigen sehr niedrige Viskositäten ohne Zusatz von Reaktivverdünnern oder sonstigen Lösungsmitteln und Verdünnern. Die Trocknung und Durchhärtung kann in Kombination mit entsprechenden Härtungsmitteln je nach den Anforderungen an die Anwendungen variiert werden. Wegen des Verzichts auf Reaktivverdünner und Lösungsmittel verhalten sich die erfindungsgemäßen Epoxidharzdispersionen und wasserdispergierbaren oder wasser verdünnbaren Stoffgemische unter gewerbehygienischen Gesichtspunkten weit weniger problematisch.

Die Ergebnisse der Abprüfungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Erfindungsgemäße Epoxidharzdispersionen und wasserdispergierbare/wasserverdünnbare Stoffmischung					
Epoxidharz-dispersion bzw. Stoffmischung	EPD I **	EPD II ***	EPD III ***	EPD IV ***	Stoffmischung aus Beispiel 2.2
Menge Epoxidharz-dispersion bzw. Stoffmischung	227,26 g	328,80 g	339,07 g	255,00 g	154,75 g
Härterbezeichnung	Beckopox® EH 623 w	Epilink® DP 700	Beckopox® EH 623 w	Epilink® DP 700	Beckopox® EH 623 w
Menge Härter 35 %ig	351,48 g	399,00 g	396,31 g	305,32 g	368,21 g
Menge Wasser	68,18 g	—	—	—	83,33 g
Trocknung klebfrei	9-11 Stunden	3-5 Stunden	10-12 Stunden	4-6 Stunden	8-11 Stunden
Filmtransparenz *	5-4	4	4	4	4
Pendelhärte n. 1 d	43 s	108 s	51 s	91 s	46 s
Pendelhärte n. 4 d	103 s	165 s	101 s	157 s	107 s
Pendelhärte n. 14 d	172 s	177 s	183 s	184 s	175 s
Wasserfestigkeit nach 2 Tagen *	4	5-4	5-4	5-4	4
Lagerstabilität EPD ohne Härter 2 Monate *	4	5-4	4	4	entfällt
Viskosität [mPas] EPD ohne Härter Brookfield 100 UPM	285	45	60	73	entfällt

* Skala: 5 = exzellent bis 0 = schlecht

** Festkörper EPD I 65 %

*** Festkörper EPD II, EPD III und EPD IV 50 %


2. Pigmentierte und gefüllte Formulierungen und Kombination mit Härtungsmitteln

Die Prüfung von VP 1 erfolgt nach Ausmischung und Applikation mittels Flächenspachtel auf gestrahlte Platten-grundkörper gemäß Technischer Prüfvorschrift TP BE-PCC, Punkt 6 (Ausgabe 1990). Anschließend wird mittels Stachelwalze entlüftet.

Die Prüfung von VP 2 erfolgt nach Ausmischung und Applikation auf gestrahlte Plattengrundkörper gemäß TP BE-PCC, Punkt 6 (Ausgabe 1990) bzw. Einbringen in die Grundierung. Der Zementmörtel wird über Höhenlehren abgezo-

gen und mit einer Kunststoffirauel oder mit einem Flügel- oder Tellergrüter mit Kunststoffeller verdichtet und geglättet. Die Belagsdicke beträgt etwa 5 bis 7 mm. Die Weiterbehandlung erfolgt entsprechend den Regeln für die Nachbehandlung von Mörteln durch Feuchtlagerung der Prüflinge über etwa 5 Tage. Die Prüfergebnisse mit und ohne Grundierung, mit EPD II von Tabelle 3, sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

	Pigmentierte und gefüllte erfindungsgemäße Epoxidharzdispersionen bzw. wasserdispergierbare/wasserverdünnbare Stoffmischungen	
	VP 1	VP 2
Formulierung		
Lagerstabilität 2 Monate *	4	5-4
Härterbezeichnung in Formulierung	Beckopox® VEH 2177 w	Beckopox® EH 623 w
Trocknung klebfrei	9-12 Stunden	entfällt
Glanz *	5-4	entfällt
Verlauf *	4	entfällt
Pendelhärte n. 1 d	39 s	entfällt
Pendelhärte n. 4 d	79 s	entfällt
Pendelhärte n. 14 d	164 s	entfällt
Wasserfestigkeit 2 Tage nach Applikation *	5-4	5-4 ohne Grundierung 5-4 mit Grundierung
Abreißfestigkeit 28 Tage nach Applikation *	5-4	5-4 ohne Grundierung 4 mit Grundierung
Rub-out-Test 28 Tage nach Applikation *		entfällt
- Xylol	5-4	
- Testbenzin	5-4	

* Skala: 5 = exzellent bis 0 =schlecht

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Dispergiermittel/Emulgatorgemische gestattet eine große Variationsbreite bei der Herstellung und bei den Eigenschaften wäßriger Epoxidharzdispersionen. So bewirken beispielsweise die Bestandteile der Dispergiermittel/Emulgatorgemische auf aromatischer Basis eine erhöhte Dispersionsstabilität, während durch deren Kombination mit Dispergiermitteln/Emulgatoren auf aliphatischer Basis, auch in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis (A-1) und (A-2) und den verwendeten Härtungsmitteln, die Flexibilität und die Filmbildungseigenschaften stark verbessert werden.

Die Filmbildungseigenschaft beispielsweise der Dispersion EPD II liegt bei einem Dispergiermittel /Emulgator-Mischungsverhältnis der Bestandteile auf aromatischer Basis (A-1) mit den Bestandteilen auf aliphatischer Basis (A-2) von 1 : 1 und bei Verwendung des Amin-Addukt-Härters Beckopox® EH 623 der Fa. Hoechst AG in der Wertigkeitsskala 0 bis 5 bei 4 und die Lagerstabilität der Dispersion bei 4 bis 5.

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, werden Epoxidharzdispersionen mit besonders niedrigen Viskositäten erhalten (Viskosität von EPD II bei 50% Festkörper 45 [mPa · s]), während die Viskositäten gängiger Dispersionen um einen Faktor 5 bis 100 höher liegen, oder aber durch den Zusatz von Lösemitteln oder Reaktivverdünnern auf niedrigere Werte eingestellt werden müssen.

Mit den erfindungsgemäßen Dispergiermittel/Emulgator-Gemischen können, auch in Abhängigkeit vom gewählten Dispergierverfahren und der Festkörpereinstellung, besonders feinteilige Dispersionen mit Teilchengrößen $\leq 1 \mu\text{m}$ erhalten werden.

Zusammenfassend betrifft die Erfindung:

- 5 Epoxid-Amin-Addukte, erhalten durch Umsetzung von (A-1) mindestens einer oder mehreren Epoxidverbindung(en) auf Basis mehrwertiger aromatischer oder cycloaliphatischer Alkohole und/oder von Novolaken mit einer Epoxidfunktionalität > 1 und ≤ 4 und einem mittleren Epoxidequivalentgewicht zwischen 70 g/eq und 1000 g/eq mit mindestens einem oder mehreren mit einer Aminogruppe terminierten Polyalkylenglykol(en) oder mit Gemischen derselben von mit zwei Aminogruppen terminierten Polyalkylenglykolen mit einer mittleren Aminfunktionalität von 0,5 bis 1,5 und einem mittleren Molekulargewicht von 700 bis 5000; Ethylenoxidgehalt von $\geq 60 \text{ Gew.-%}$, bezogen auf den Gesamtgehalt an Polyalkylenglykol und einem Verhältnis der reaktiven Äquivalente des aminterminierten Polyalkylenglykols oder des aminterminierten Polyalkylenglykol-Gemisches zu denen des Polyepoxids oder des Polyepoxid-Gemisches von 0,01 : 1 bis 0,9 : 1; (A-2) mindestens einer oder mehreren Epoxidverbindung(en) auf Basis mehrwertiger aliphatischer Alkohole mit einer Epoxidfunktionalität > 1 und ≤ 4 und einem mittleren Epoxidequivalentgewicht zwischen 70 g/eq und 6000 g/eq mit mindestens einem oder mehreren mit einer Aminogruppe terminierten Polyalkylenglykol(en) oder mit Gemischen derselben von mit zwei Aminogruppen terminierten Polyalkylenglykolen mit einer mittleren Aminfunktionalität von 0,5 bis 1,5 und einem mittleren Molekulargewicht von 700 bis 5000; Ethylenoxidgehalt von $\geq 60 \text{ Gew.-%}$, bezogen auf den Gesamtgehalt an Polyalkylenglykol und einem Verhältnis der reaktiven Äquivalente des aminterminierten Polyalkylenglykols oder des aminterminierten Polyalkylenglykol-Gemisches zu denen des Polyepoxids oder des Polyepoxid-Gemisches von 0,01 : 1 bis 0,9 : 1; wobei das Mischungsverhältnis des einen oder der mehreren Epoxid-Amin-Addukte gemäß (A-1) mit einem oder mehreren der Epoxid-Amin-Addukte gemäß (A-2) zwischen 5 : 95 und 95 : 5 liegt.

- 25 Diese Additionsprodukte werden mit Epoxidharzen in Form von Polyglycidylethern oder -estern auf Basis aromatischer oder cycloaliphatischer Alkohole und von Novolaken abgemischt und in Wasser dispergiert. Die erhaltenen niedrigviskosen Dispersionen sind zur Herstellung von Lacken, Anstrichen und Beschichtungen geeignet.

Patentansprüche

1. Epoxid-Amin Addukte enthaltend:
 - 30 (A-1) eines oder mehrere Epoxid-Amin Addukte, erhalten durch Umsetzung von mindestens einer oder mehreren Epoxidverbindung(en) auf Basis mehrwertiger aromatischer oder cycloaliphatischer Alkohole und/oder von Novolaken mit einer Epoxidfunktionalität > 1 und ≤ 4 und einem mittleren Epoxidequivalentgewicht zwischen 70 g/eq und 1000 g/eq mit mindestens einem oder mehreren mit einer Aminogruppe terminierten Polyalkylenglykol(en) oder mit Gemischen derselben von mit zwei Aminogruppen terminierten Polyalkylenglykolen, mit einer mittleren Aminfunktionalität von 0,5 bis 1,5; einem mittleren Molekulargewicht von 700 bis 5000; Ethylenoxidgehalt von $\geq 60 \text{ Gew.-%}$, bezogen auf den Gesamtgehalt an Polyalkylenglykol und einem Verhältnis der reaktiven Äquivalente des aminterminierten Polyalkylenglykols oder des aminterminierten Polyalkylenglykol-Gemisches zu denen des Polyepoxids oder des Polyepoxid-Gemisches von 0,01 : 1 bis 0,9 : 1;
 - 40 (A-2) eines oder mehrere Epoxid-Amin Addukte, erhalten durch Umsetzung von mindestens einer oder mehreren Epoxidverbindung(en) auf Basis mehrwertiger aliphatischer Alkohole mit einer Epoxidfunktionalität > 1 und ≤ 4 und einem mittleren Epoxidequivalentgewicht zwischen 70 g/eq und 6000 g/eq mit mindestens einem oder mehreren mit einer Aminogruppe terminierten Polyalkylenglykol(en) oder mit Gemischen derselben von mit zwei Aminogruppen terminierten Polyalkylenglykolen, mit einer mittleren Aminfunktionalität von 0,5 bis 1,5; einem mittleren Molekulargewicht von 700 bis 5000; Ethylenoxidgehalt von $\geq 60 \text{ Gew.-%}$, bezogen auf den Gesamtgehalt an Polyalkylenglykol und einem Verhältnis der reaktiven Äquivalente des aminterminierten Polyalkylenglykols oder des aminterminierten Polyalkylenglykol-Gemisches zu denen des Polyepoxids oder des Polyepoxid-Gemisches von 0,01 : 1 bis 0,9 : 1;
 - 45 wobei das Mischungsverhältnis des einen oder der mehreren Epoxid-Amin Addukte gemäß (A-1) mit einem oder mehreren der Epoxid-Amin Addukte gemäß (A-2) zwischen 5 : 95 und 95 : 5 liegt.
 - 50 2. Epoxid-Amin Addukte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Epoxidverbindungen gemäß (A-1) Polyglycidylether auf Basis von Bisphenol A, Bisphenol F, Novolaken oder Mischungen derselben verwendet werden.
 3. Epoxid-Amin Addukte nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidverbindungen gemäß (A-1) Epoxidfunktionalitäten von > 1 und ≤ 4 und Epoxidequivalentgewichte zwischen 150 g/eq und 550 g/eq aufweisen.
 - 55 4. Epoxid-Amin Addukte nach Ansprüchen 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidverbindungen gemäß (A-1) Epoxidfunktionalitäten von $\geq 1,5$ und $\leq 2,7$ und Epoxidequivalentgewichte zwischen 160 g/eq und 300 g/eq aufweisen.
 5. Epoxid-Amin Addukte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Epoxidverbindungen gemäß (A-2) Polypropylenglykol-diglycidylether, Diglycidylether auf Basis von (Ethylenoxid/Propylenoxid)-Copolymeren oder Mischungen derselben verwendet werden.
 - 60 6. Epoxid-Amin Addukte nach den Ansprüchen 1 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidverbindungen gemäß (A-2) mittlere Epoxidequivalentgewichte zwischen 150 g/eq und 3500 g/eq aufweisen.
 7. Epoxid-Amin Addukte nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidverbindungen gemäß (A-2) Epoxidfunktionalitäten von $\geq 1,5$ und $\leq 2,7$ und mittlere Epoxidequivalentgewichte zwischen 250 g/eq und 800 g/eq aufweisen.
 - 65 8. Epoxid-Amin Addukte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aminterminierten Polyalkylenglykole mittlere Aminfunktionalitäten von 0,7 bis 1,2, mittlere Molekulargewichte von 1000 bis 2000 und Ethylenoxidge-

halte von ≥ 65 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtgehalt an Polyalkylenglykol, aufweisen.

9. Epoxid-Amin Addukte nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die aminterminierte Polyalkylenglykole ein (Ethylenoxid/Propylenoxid)-Copolymer mit einem Molverhältnis von Ethylenoxid zu Propylenoxid von 18,6/1,6 und einem mittleren Molekulargewicht von 1000, das mit einer Aminogruppe terminiert ist, ein (Ethylenoxid/Propylenoxid)-Copolymer mit einem Molverhältnis von Ethylenoxid zu Propylenoxid von 32/10 und einem mittleren Molekulargewicht von 2000, das mit einer Aminogruppe terminiert ist, oder Mischungen derselben umfassen. 5
10. Epoxid-Amin Addukte nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der reaktiven Äquivalente des aminterminierte Polyalkylenglykols oder des aminterminierte Polyalkylenglykol-Gemisches zu denen des Polyepoxids oder des Polyepoxid-Gemisches von 0,1 : 1 bis 0,7 : 1 ist. 10
11. Verfahren zur Herstellung eines Epoxid-Amin Adduktes nach den Ansprüchen 1 bis 4 und 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung des aminterminierte Polyalkylenglykols oder des aminterminierte Polyalkylenglykol-Gemisches mit dem Polyepoxid oder dem Polyepoxid-Gemisch in einem Temperaturbereich zwischen 70°C und 180°C unter Stickstoffatmosphäre, ggf. in Gegenwart eines Epoxid-Amin-Beschleunigers, bis zu einem Umsetzungsgrad der im aminterminierte Polyalkylenglykol enthaltenen reaktiven Aminwasserstoff-Äquivalente von mindestens 50% erfolgt. 15
12. Verfahren zur Herstellung eines Epoxid-Amin Adduktes nach den Ansprüchen 1 und 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung des aminterminierte Polyalkylenglykols oder des aminterminierte Polyalkylenglykol-Gemisches mit dem Polyepoxid oder dem Polyepoxid-Gemisch in einem Temperaturbereich zwischen 80°C und 180°C unter Stickstoffatmosphäre, ggf. in Gegenwart eines Epoxid-Amin-Beschleunigers, bis zu einem Umsetzungsgrad der im aminterminierte Polyalkylenglykol enthaltenen reaktiven Aminwasserstoff-Äquivalente von mindestens 50% erfolgt. 20
13. Verfahren nach den Ansprüchen 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der im aminterminierte Polyalkylenglykol enthaltenen reaktiven Aminwasserstoff-Äquivalente bis zu einem Umsetzungsgrad von $\geq 85\%$ erfolgt. 25
14. Verwendung der Epoxid-Amin Addukte nach den Ansprüchen 1 bis 10 als Dispergiermittel/Emulgatoren für Epoxidharze. 30
15. Härtbare, wäßrige lösungsmittelfreie oder -arme Epoxidharzdispersionen enthaltend, dispergiert in Wasser: (A-1) und (A-2) jeweils eines oder mehrere der Epoxid-Amin Addukte nach den Ansprüchen 1 bis 10; (B-1) Epoxidharze in Form von Polyglycidylethern auf Basis mehrwertiger aromatischer oder cycloaliphatischer Alkohole und von Novolaken mit einer Epoxidfunktionalität > 1 und $\leq 3,5$ und einem mittleren Epoxidequivalentgewicht zwischen 70 g/eq und 1000 g/eq; (B-2) ggf. Epoxidharze in Form von Polyglycidylestern auf Basis aromatischer oder cycloaliphatischer Polycarbonsäuren mit einer Epoxidfunktionalität > 1 und $\leq 3,5$ und einem mittleren Epoxidequivalentgewicht zwischen 70 g/eq und 1000 g/eq; sowie ggf. Mischungen von (B-1) und (B-2); (C) ggf. Reaktivverdünner, Pigmente, Füllstoffe und weitere Zusatzstoffe. 35
16. Epoxidharzdispersionen nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionen Epoxidharze (B-1) und ggf. (B-2) mit einer Epoxidfunktionalität > 1 und $\leq 3,5$ und einem mittleren Epoxidequivalentgewicht zwischen 100 g/eq und 550 g/eq enthalten. 40
17. Epoxidharzdispersionen nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionen als Dispergiermittel eine Mischung aus (A-1) dem Addukt eines Phenol-Novolakharzes mit einem Gemisch aus Monoaminen von (Ethylenoxid/Propylenoxid) Copolymeren mit Ethylenoxid zu Propylenoxid Molverhältnissen von 18,6/1,6 und 32/10 und mit mittleren Molekulargewichten von 1000 bis 2000; (A-2) dem Addukt eines Polypropylenglykoldiglycidylethers mit einem Gemisch aus Monoaminen von (Ethylenoxid/Propylenoxid)-Copolymeren mit Ethylenoxid zu Propylenoxid Molverhältnissen von 18,6/1,6 und 32/10 und mit mittleren Molekulargewichten von 1000 bis 2000 im Mischungsverhältnis (A-1) zu (A-2) von 1 : 1; und als Epoxidharz (B-1) einen Phenol-Novolak-Diglycidylether mit einer Epoxidfunktionalität von $\geq 1,5$ und $\leq 2,7$ und einem mittleren Epoxidequivalentgewicht zwischen 150 g/eq und 300 g/eq enthalten. 45
18. Epoxidharzdispersionen nach den Ansprüchen 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Gemische der epoxidfunktionellen Komponenten (A-1), (A-2), (B-1), ggf. (B-2) und ggf. des Reaktivverdünners mindestens 2,9 Gew.-% chemisch gebundenes Ethylenoxid, bezogen auf die Gesamtmenge der epoxidfunktionellen Komponenten, und eingebracht durch die Dispergiermittelkomponenten, enthalten. 50
19. Verfahren zur Herstellung wäßriger Epoxidharzdispersionen nach den Ansprüchen 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser zu den Gemischen epoxidfunktioneller Komponenten kontinuierlich, unter kräftigem Rühren und bei hohen Scherkräften und Temperaturen von $\leq 65^\circ\text{C}$ zudosiert wird. 55
20. Verfahren nach den Ansprüchen 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß zu den Epoxidharzdispersionen vor deren Anwendung Härtungsmittel aus der Gruppe von modifizierten Mannichbasen, Aminoamiden, Aminoimidazolin, modifizierten Amin-Epoxid Addukten oder Mischungen derselben, oder aus der Gruppe von Polyalkylenaminen, Polyoxyalkylendiaminen und araliphatischen Aminen, oder modifizierten Mercaptanen und Mercaptan-Epoxid Addukten mit Amin- bzw. Mercaptanwasserstoff-Funktionalitäten > 2 im Verhältnis von Epoxidequivalent zu Amin- bzw. Mercaptanwasserstoff-Äquivalent von 1,0 bis 1 : 2,0 als separate Komponenten zugesetzt werden. 60
21. Verwendung der wäßrigen Epoxidharzdispersionen nach den Ansprüchen 15 bis 18 zur Herstellung von Lacken, Schutz- und Verschönerungsanstrichen, Kleb- und Dichtungsstoffen, Beschichtungen, Belägen und epoxidharz-vergüteten Zementsystemen. 65

- Leerseite -